

纺织新技术书库

54

PTT

XIANWEIYU

CHANPIN

KAIFA

PTT 纤维与

钱以竑◎主编 王府梅 赵俐◎编著

产品开发



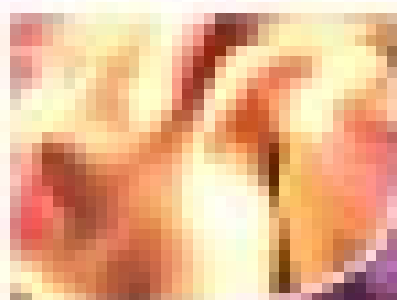
中国纺织出版社



PTT 纤维与

株式会社トowa 株式会社トowa 株式会社トowa

产品开发



株式会社トowa 株式会社トowa 株式会社トowa

纺织新技术书库⑤

Xian Wei
PTT纤维与产品开发

钱以竑 主编

王府梅 赵 俐 编著



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书总结了国外、国内的大量研发成果,并结合编著者的开发成果与工作经验,介绍了 PTT 这种新颖热塑性聚合物的发展简史,分析了它的特殊而优异的物理机械性能与纺织加工性能,包括 PTT 聚合物的原料制备及聚合工艺,尤其是比较详尽地介绍了 PTT 聚合物的聚合和纺丝工艺以及 PTT 纤维的针织、机织、制毡与非织造布等重要纤维制品的加工与性能特点,PTT 纤维织物染色工艺与热定形整理工艺;同时也简要介绍了 PTT 聚合物作为热塑性材料的注塑和制膜加工。

本书为化纤研究工作和产品开发人员从事 PTT 纤维产品工作提供了重要的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

PTT 纤维与产品开发/钱以竑主编;王府梅,赵俐编著. —北京:中国纺织出版社,2006.5

(纺织新技术书库④)

ISBN 7-5064-3740-6

I. P… II. ①钱…②王…③赵… III. 高分子材料-合成纤维,PTT-基本知识 IV. TQ342

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 012131 号

策划编辑:李东宁 责任编辑:王力凡 特约编辑:严婉如
责任校对:余静雯 责任设计:李 然 责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号 邮政编码:100027

邮购电话:010-64168110 传真:010-64168231

<http://www.c-textilep.com>

E-mail:faxing@c-textilep.com

三河市世纪兴源印刷有限公司印刷 三河市永成装订厂装订

各地新华书店经销

2006 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

开本:880×1230 1/32 印张:13.375

字数:286 千字 印数:1—4000 定价:32.00 元

ISBN 7-5064-3740-6/TS·2137

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社市场营销部调换

序 言

PTT 聚合物是壳牌化学公司于 1998 年最先取得产业化成果的新型热塑性聚酯产品。PTT 聚合物的成功问世,因其优秀的应力—应变性能和低模量等特性立即受到市场的广泛关注,并已形成广泛的开发热潮。美国几家大地毯厂商以 PTT 聚合物纺制地毯纤维,至今已经取得了在化纤地毯市场方面的巨大成功。有关将 PTT 聚合物应用作为服用纺织纤维,以及作为热塑性塑料应用于包装产品、注塑产品的产品发展成果也不断见之于报道,同样也是硕果累累。利用 PTT 聚合物所具备的优秀性能,PTT 聚合物确实具备了巨大的发展机会和发展优势。

中国是当今国际上纺织业发展最迅速、最成功的国家之一。中国纺织业的发展不仅依托了国内市场需求的有力支撑,也以其纺织业产品生产经营能力而取得世界上最强劲的竞争能力的强劲支撑,并以此而闻名于世。壳牌化学公司有幸在 2000 年通过与上海华源股份公司达成的合作而参与了中国市场上的 PTT 产品和产业的发展工作。我和本书的几位编著者就是在这一工作中相互认识和熟悉并成为协同工作的伙伴。到今天,我也非常高兴地看到,由中国众多的化

纤、纺织企业的积极参与,通过与国外公司的努力合作及联络国内诸多研究机构的共同研发,中国市场上对于 PTT 聚合物与纤维已经是耳熟能详,也已经有不少 PTT 纤维制品受到了市场的热情欢迎。PTT 纤维在中国已经具备发展的技术基础和产业基础。

《PTT 纤维与产品开发》一书也就是在这一产业发展形势下得以问世。本书对壳牌化学公司与其他国外企业、研究机构对 PTT 聚合物与纤维的优秀性能所做的工作和研究做了深入浅出的概括和介绍,对国内外企业在 PTT 聚合物的原料制备,聚合工艺,纺丝工艺,针织、机织与非织造应用工艺,染整工艺等方面的发展形势、重要进展做了系统性的介绍。这些内容,非常及时,将有助于国内广大参与和从事这一发展工作的科技人员和产品工作人员的研究或产品开发工作。我也非常高兴我的这几位朋友在积极参与具体的 PTT 纤维产品发展工作的同时,能够拨冗收集、整理国内外相关资料,并认真总结自己开展的研究开发工作取得的经验和成果,以自己的理解力和丰富的实践经验,编著了这样的一部颇合时宜的兼具专业性和普及性的著作。同时,也是关注这些课题的有关人员对于 PTT 聚合物和纤维及产品的很好的普及性的参考资料。因此我相信,这是一项很有意义、很有价值的工作,将对于国内的 PTT 产业发展起到有效的推进作用。我也衷心希望中国的 PTT 聚合物产业在国内广大科技人员和产品开发工作者的积极努力之下,取得圆满成功!

并以 PTT 聚合物和纤维产品作为国内纺织化纤业的发展热点,在中国的经济发 展事业中发挥出相应的作用。

蔡和兴博士

2006.3.18

蔡和兴博士(Dr. Hoe Chuah)系壳牌化学公司研究中心著名高分子化纤专业研究专家,也是壳牌化学公司提案从事和领 衔 PTT 聚合物研究和开发人员。他为本书的编著工作提供了极大帮助。

目 录

第一章 芳香族聚酯家族的新成员	1
第一节 聚酯家族与 PTT 聚合物的发展简史	2
一、PET 的发展简史	2
二、PBT 的发展简史	4
三、PTT 的发展简史	7
第二节 PTT 聚合物的发展趋势	9
一、PTT 聚合物的发展现状	9
二、性能价格比对 PTT 发展的影响	11
三、PTT 纤维的产品开发	14
第三节 结语	16
第二章 PTT 聚合物和纤维的主要性能	18
第一节 PTT 聚合物的热学性能	23
一、特性粘度与平均分子量	24
二、熔点与 DSC 曲线	25
三、结晶与结晶度	27
四、玻璃化转变温度	28
五、冷结晶作用	30
六、热稳定性、热氧化降解和水解降解	31
七、PTT 聚合物的熔体粘度与流变性能	33

第二节	PTT 聚合物和纤维的力学性能	35
一、	PTT 聚合物的力学性能	35
二、	PTT 纤维的力学行为	37
三、	PTT 纤维与织物的性能特点	43
第三节	PTT 聚合物与纤维的加工性能	
	简述	54
第三章	PTT 聚合物与其原料的生产	57
第一节	对苯二甲酸的生产与发展	58
一、	对苯二甲酸生产工艺的发展	58
二、	对苯二甲酸生产能力的发展	60
第二节	1,3-丙二醇的生产与发展	62
一、	1,3-丙二醇的性能指标及发展	
	简史	62
二、	1,3-丙二醇的生产工艺	64
第三节	聚合反应生产 PTT 树脂	72
一、	酯化缩聚与酯交换缩聚反应生产 PTT	
	树脂	72
二、	PTT 树脂生产过程的工业卫生问题	74
三、	PTT 树脂的聚合工程技术	78
第四章	PTT 纤维的生产	84
第一节	PTT 聚合物的纺丝工艺	84
一、	PTT 聚合物纺丝工艺的研究	84
二、	PTT 聚合物纺丝生产工程技术	93

第二节 PTT 短纤维生产	96
一、切片纺生产 PTT 短纤维	97
二、PTT/PET 共混酯纺丝	107
第三节 PTT 服用长丝的纺丝生产	110
一、切片高速纺工艺生产 PTT—POY/FDY 丝	113
二、摩擦盘式变形加弹工艺生产 PTT—DTY 丝	136
三、PTT 纺丝加弹加工实例	146
四、PTT 复合型长丝及其应用特性	161
第四节 PTT 地毯用丝的纺丝生产	169
一、PTT—BCF 丝的生产过程	171
二、变形工艺与纱线膨化度的关系	181
三、地毯纱线的加捻、网络和热定型	186
 第五章 PTT 纤维与织物的染色加工	189
第一节 纯 PTT 纤维与织物的染色性能	191
一、纯 PTT 纤维织物的分散染料染色 时间	193
二、温度对纯 PTT 纤维分散染料染色的 影响	194
三、染浴 pH 值的影响	198
四、PTT 纤维分散染料染色的色牢度	199
第二节 PTT 纤维织物染色工艺的注意点	203
一、分散染料染色的易染性	205

二、分散染料染色的移染性	210
三、分散染料染色的还原清洗	211
第三节 PTT 纤维的混纺、交织面料的染色 ...	212
一、PTT 纤维/棉织物染色工艺	214
二、与其他纤维混纺织物染色工艺	
简介	226
第四节 对 PTT 织物染色工艺的建议	232
一、德司达公司关于染料和染色工艺的	
建议	233
二、德司达公司的染色工艺案例	236
三、PTT 纤维织物的染后色牢度	245
四、巴斯夫公司等的相关研究结论与	
建议	247
第五节 PTT 织物的碱减量 and 热定形	249
一、PTT 织物的碱减量	249
二、PTT 织物的热定形	253
第六节 特殊 PTT 纤维产品的染整加工	258
一、PTT 纱线的染色	258
二、PTT 复合纤维面料的染色加工	262
三、PTT 地毯的印染加工	280
 第六章 重要的 PTT 纤维制品	 284
第一节 PTT 纤维的针织产品	286
一、PTT 纤维的针织加工	288
二、PTT 纤维针织物的染色和整理	290

三、影响 PTT 针织物弹性的因素	295
四、PTT 纤维的针织/染整加工实例	301
五、PTT 纤维在针织业的应用前景	314
第二节 PTT 纤维的机织产品	315
一、PTT 纤维的机织加工	315
二、PTT 机织物的染色整理	326
第三节 PTT 纤维簇绒地毯	334
一、化纤簇绒地毯的发展概况	334
二、PTT—BCF 纱线和地毯的膨松性	339
三、地毯通行量试验性能评级	343
四、PTT 地毯的抗污性和其他性能	346
第四节 PTT 短纤维织物与非织造布	351
一、PTT 短纤维/羊毛混纺织物	351
二、PTT 短纤维非织造布	358
三、PTT 纺粘法织物实验结果介绍	370
 第七章 PTT 热塑性材料制品	376
第一节 综述	376
一、热塑性聚酯的发展概况	376
二、PTT 热塑性材料	377
三、热塑性材料分类	379
四、PTT 聚合物在工程塑料领域的应用 前景	380
第二节 PTT 聚合物的注模加工应用性能	381
一、PTT 聚合物的注模加工	381

二、PTT 与其他热塑性材料机械和物理性能对比	383
三、玻璃纤维填充热塑性材料的机械和物理性能对比	385
第三节 PTT 聚合物制品——包装膜应用性能	390
第四节 PTT 热塑性聚合物工业应用的展望	395
参考资料	398
后记	404

第一章 芳香族聚酯家族的新成员

PTT 聚合物是 Polytrimethylene Terephthalate Polymer 的简称,即聚对苯二甲酸丙二醇酯。将对苯二甲酸(PTA)和 1,3-丙二醇(PDO)经酯化、缩聚,可以得到聚对苯二甲酸丙二醇酯,这就是 PTT 聚合物(图 1-1)。PTT 是与 PET 和 PBT 属于同一聚合物系列的一种新型的有机高分子芳香族聚酯产品。

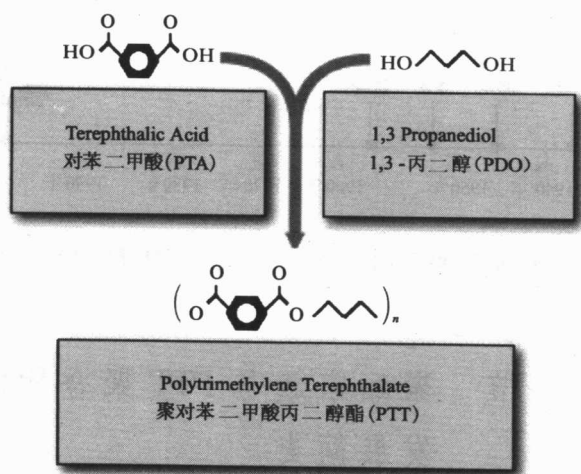


图 1-1 PTT 聚合物的分子结构示意图

PTT 聚合物是 20 世纪 90 年代中期取得产业化开发成功的新型高分子材料。这是 20 世纪化学纤维发展史上,继 30 年代的锦纶、40 年代的腈纶、50 年代的涤纶和氨纶相继实现商业化生产之后,又一项重

要的纤维用有机高分子聚合物的问世(图 1-2)。PTT 聚合物与纤维产品的成功开发,进一步丰富了工业化生产化纤产品系列。PTT 聚合物因其多项优异性能,被评为美国 1998 年的六大石化新产品之一。壳牌化学(Shell Chemicals)公司也因为成功研发 1,3-PDO 合成的新工艺路线,解决了以商业化价格提供 1,3-PDO 的问题,实现 PTT 聚合物的商业化生产,因而获得美国化学会的“革新奖”。PTT 聚合物的商业化生产取得成功,迅速引起世界化工、化纤和纺织业界的普遍关注。世界各著名化纤企业、纺织企业和化工企业纷纷加入 PTT 聚合物及延伸产品的研究和开发行列。PTT 聚合物以优良的特性及在生产和发展方面具备的优势,成为当前国际上积极发展的热门高分子新材料之一。

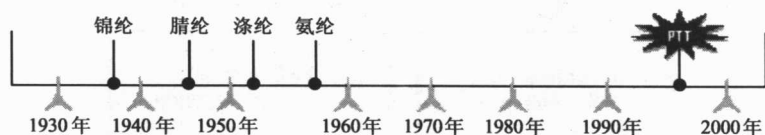


图 1-2 PTT 是 20 世纪末问世的又一项重要的纤维用高分子合成材料

第一节 聚酯家族与 PTT 聚合物的 发展简史

一、PET 的发展简史

早在 20 世纪 40 年代,英国卡立柯印墨(Calico Printing Ink)公司的温菲尔德(Whinfield)和迪克森(Dickson)便发明了芳香族聚酯。出于这一发明,早期采用对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙二醇(MEG)先

经过酯交换再行缩聚的工艺路线,制得对苯二甲酸乙二醇酯(PET)聚合物,并由英国帝国化学(ICI)公司首先在英国生产,随后经专利转让,由杜邦(DuPont)公司在美国实现商业化生产。由于PET聚合物具有理想的物理机械性能与十分有意义的可改质性和可回收性而备受市场欢迎,PET聚合物的生产工艺技术和生产装备也得到关注并获得迅速发展。此后,比酯交换—缩聚的工艺路线更经济简便,即采用精制的对苯二甲酸(PTA)与乙二醇直接酯化,再行缩聚的新工艺路线广泛推行;与此同时,PET产品的市场应用领域也从纤维、薄膜发展到瓶类、片材,一直到用作橡胶轮胎和管带的骨架材料,并制成篷布、盖布和广告用布,加工制成各种塑料制件,深入到工业、农业的各个方面和日常生活的各种应用领域,成为有机高分子聚合物中最重要的用作纤维、树脂、塑料和包装材料的生产原料。经过近半个世纪的高速发展,世界PET聚合物的产量与年俱增:1990年为1143.3万吨,2000年为2747.8万吨,2004年已经超过3000万吨,见表1-1。正因为PET聚合物产品的应用已经深入到工业生产以至人们日常生活的各个方面,如从面料、服装到饮料瓶、包装膜,所以,PET聚合物已经成为“聚酯”产品的专用象征,而且人们已经习惯将“聚酯”用作PET聚合物的专指名词。

表1-1 世界聚酯产量发展情况

单位:万吨

年 份	1985 年	1990 年	1995 年	2000 年	2004 年
总产量	784.3	1143.3	1775.1	2747.8	3643
包装用	48.5	128.2	327.5	668.4	—
瓶 用	17.0	40.0	108.0	200.0	—

中国聚酯业自发展之初,便积极吸取国外工程技术的精华,通过

引进、消化、吸收并继续发展,取得巨大成功。尤其是近年来,在发展国内独具特色的聚酯生产工程技术方面取得的重要成果,更使聚酯生产技术的发展在单条生产线的大型化和投资额的经济化方面取得极大进展。PET 聚酯的单条聚合生产线的生产能力,在 20 世纪 90 年代进口的单线年产 6 万吨产量的工程装置的基础上,经过自主技术“去瓶颈”的工艺研究开发,成功发展了单线年产 18 万~20 万吨以至更高的国产聚酯工程装置;单位工程项目的投资额则同时从当年的折合年产每 1 万吨聚酯需 1 亿多元人民币的基数上,降低了 7~10 倍。回顾 90 年代中期——仅仅是 10 年以前,国内建设一个年产 6 万吨聚酯生产装置的工程项目的投资额超过 6 亿元,而目前建设一个年产 20 万吨的聚酯工程项目只需投资 2 亿元左右。在中国经济总体迅猛发展的形势下,得益于国内聚酯市场与聚酯工程技术水平的飞速发展,使中国聚酯业从 90 年代开始便获得超常规的发展速度。至今,中国已经成为世界最大的聚酯(PET)生产国家,2004 年国内聚酯总产量达到 1138 万吨;而统计到 2005 年底,国内聚酯生产能力已经超过 2100 万吨。

二、PBT 的发展简史

在 PET 聚合物生产取得迅猛发展的同时,在 20 世纪 60 年代,采用对苯二甲酸二甲酯(DMT)与 1,4-丁二醇(BDO)为原料,通过酯交换—缩聚工艺或者是后来发展的采用 PTA 与 1,4-BDO 直接酯化—缩聚工艺而得的另一种芳香族聚酯——聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),也迅速走上商业化的发展道路。美国的塞拉尼斯(Celanese)公司,现已经重组而成为赫斯特—塞拉尼斯(Hoechst - Celanese)公司,首先实现了 PBT 聚合物的商业化生产。随后,美国的通用电气塑