

高等纺织院校教材

合成纤维生产工艺学

下 册

纺织工业出版社

高等纺织院校教材

合成纤维生产工艺学

(下 册)

董纪震 吴宏仁 陈雪英 等编

纺织工业出版社

内 容 提 要

《合成纤维生产工艺学》分上、中、下三册。

上册(第一篇1~7章)为总论部分,详细讨论了合成纤维生产的工艺原理,内容包括:纤维的基本概念和合成纤维生产方法概述;纺丝流体(高聚物熔体或浓溶液)的流变性质和挤出过程;熔体纺丝、湿法纺丝和其它纺丝方法的工艺原理以及拉伸和热定型的工艺原理。

中册和下册(第二篇8~13章)为各论部分,分别介绍聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯纤维、聚丙烯腈纤维、聚乙烯醇纤维以及其它合成纤维的生产工艺。

本书可作为高等院校化学纤维(或合成纤维)专业教材,同时也可供化学纤维专业和高分子加工专业的生产技术人员、科研人员参考。

~~高等纺织院校教材~~
合成纤维生产工艺学

(下 册)

董纪震 吴宏仁 陈雪英 等编

纺织工业出版社出版
(北京东长安街12号)

新村印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行
各地新华书店经售

*

850×1168毫米 1/32 印张:12 28/32 字数:333千字

1984年9月第一版第二次印刷

印数:6,001—12,000 定价:1.60元

统一书号:15041·1139

前 言

本书为全国统编教材，由纺织工业部化学纤维专业教材编审委员会组织编写，以供高等院校化学纤维(或合成纤维)工艺专业高年级学生学习专业课时使用。上册按生产工序详细讨论了合成纤维生产的工艺原理，课堂讲授约需 60~80 学时，使学生在修毕基础理论课——《高分子化学和物理学》的基础上，系统学习并加深理解合成纤维的生产工艺理论。中册和下册分别介绍合成纤维各主要品种的生产工艺，大部分内容可供学生自学，亦可将部分内容作扼要的课堂讲授，使学生先具备一定的关于合成纤维品种和生产过程方面的知识，然后再学习工艺原理，以利于对理论的理解。

本书编写人员的分工如下：

董纪震 绪论，第一章第一、二、四节，第五章，第六章，第七章；

孙 桐 第二章第一、二、三、四、七、八、九节，第四章第二、三、四节；

古大治 第二章第五、六、十节，第三章；

何勤功 第八章，第十章；

濮德林 第九章；

吴宏仁 第十二章，第十三章，附录一、二；

朱介民 第十一章第一、二节；

陈雪英 第十一章第三、四、五、六、七节；

孟丽云 第一章第三节；

梁伯润 第四章第一节；

李繁亭 第四章第五节；

张安秋 第四章第六节：

全书由董纪震同志对初审稿和复审稿作了统一加工并最后定稿

方柏容教授对本书复审稿第一、二、四、五、六、七章进行了审阅并作了一些修改。

由于我们对集体编写教材缺乏经验和执笔者水平所限，书中难免存在不少缺点和错误，希望使用本教材的师生以及其他读者批评指正。

编 者

1980 年 6 月

目 录

第十一章 聚丙烯腈纤维	(1)
第一节 聚丙烯腈的制备及其性质	(1)
一、丙烯腈的合成及性质.....	(1)
二、丙烯腈的聚合.....	(3)
三、聚丙烯腈的结构和性质.....	(23)
第二节 纺丝原液的制备和性质	(29)
一、纺丝原液的制备.....	(29)
二、纺丝原液的性质.....	(41)
第三节 聚丙烯腈纤维的成形	(45)
一、湿法成形.....	(45)
二、干法成形.....	(62)
第四节 聚丙烯腈纤维的后加工	(72)
一、拉伸.....	(72)
二、水洗.....	(81)
三、上油.....	(82)
四、干燥致密化.....	(84)
五、热定型.....	(95)
六、卷曲.....	(101)
七、纤维的切断.....	(104)
八、特殊加工.....	(106)
第五节 溶剂的回收及三废治理	(109)
一、硫氰酸钠法的溶剂回收.....	(109)
二、干法纺丝的溶剂回收.....	(111)
三、腈纶生产上的三废治理.....	(112)
第六节 聚丙烯腈纤维的性能和用途	(115)

一、腈纶的物理化学性质	(115)
二、腈纶的机械性能	(121)
三、腈纶结构与性能的关系	(124)
四、腈纶的用途	(126)
第七节 聚丙烯腈纤维的改性	(127)
一、复合纤维	(127)
二、改性聚丙烯腈纤维	(129)
第十二章 聚乙烯醇纤维	(133)
第一节 聚乙烯醇的制备	(133)
一、醋酸乙烯的合成及其性质	(134)
二、醋酸乙烯的聚合	(139)
三、聚醋酸乙烯的醇解	(156)
第二节 聚乙烯醇的结构和性质	(168)
一、聚乙烯醇的结构	(168)
二、聚乙烯醇的性质	(174)
三、聚乙烯醇的品质指标	(183)
第三节 纺丝原液的制备和性质	(183)
一、纺丝原液的制备	(183)
二、纺丝原液的性质	(190)
第四节 聚乙烯醇纤维的成形	(198)
一、湿法成形	(198)
二、干法成形	(214)
第五节 聚乙烯醇纤维的后加工	(218)
一、工艺流程概述	(218)
二、聚乙烯醇纤维的拉伸	(219)
三、聚乙烯醇纤维的热处理	(229)
四、聚乙烯醇纤维的缩醛化	(235)
第六节 聚乙烯醇缩甲醛纤维的性能和用途	(250)
一、聚乙烯醇缩甲醛纤维的性能	(250)

二、聚乙烯醇缩甲醛纤维的用途.....	(253)
第七节 改性聚乙烯醇纤维.....	(254)
一、湿法高模量聚乙烯醇长丝.....	(254)
二、含氮聚乙烯醇纤维.....	(256)
三、离子交换型聚乙烯醇纤维.....	(258)
四、水溶性聚乙烯醇纤维.....	(260)
五、聚乙烯醇-氯乙烯接枝共聚纤维	(261)
第十三章 其他合成纤维.....	(263)
第一节 聚氯乙烯纤维.....	(263)
一、聚氯乙烯的制备.....	(263)
二、聚氯乙烯的结构和性能.....	(265)
三、几种聚氯乙烯纤维生产的特点.....	(271)
四、聚氯乙烯纤维的性能和用途.....	(275)
五、新品种和改性聚氯乙烯纤维.....	(277)
第二节 含氟聚合物纤维.....	(282)
一、聚四氟乙烯的制备.....	(282)
二、聚四氟乙烯的结构和性能.....	(283)
三、聚四氟乙烯纤维的生产方法.....	(285)
四、聚四氟乙烯纤维的性能和用途.....	(286)
五、其他含氟纤维.....	(287)
第三节 聚氨酯弹性纤维.....	(289)
一、弹性的由来.....	(289)
二、原料的准备.....	(290)
三、聚氨酯弹性纤维的制备.....	(292)
四、聚氨酯弹性纤维的性能和用途.....	(295)
五、其他弹性纤维.....	(296)
第四节 高模量碳纤维.....	(297)
一、高模量碳纤维的制备.....	(298)
二、高模量碳纤维的结构、性能和用途.....	(306)

第五节 芳香聚酰胺纤维·····	(309)
一、聚对苯二甲酰己二胺纤维·····	(309)
二、聚己二酰间苯撑二甲胺纤维·····	(312)
三、聚间苯二甲酰间苯二甲胺纤维·····	(315)
四、聚对苯二甲酰对苯二甲胺纤维·····	(318)
五、聚对苯甲酰胺纤维·····	(320)
六、聚对苯二甲酰对氨基苯甲酰肼纤维·····	(321)
第六节 其他特种合成纤维·····	(323)
一、聚苯并咪唑纤维·····	(323)
二、聚双苯并咪唑苯并菲绕蒞纤维·····	(325)
三、聚酰胺亚胺纤维·····	(326)
四、聚酰亚胺纤维·····	(328)
五、聚苯撑噁二唑纤维·····	(330)
六、聚2,6-二苯基对苯醚纤维·····	(332)
七、经抗燃处理的聚酰亚胺纤维·····	(333)
八、聚对苯二甲酰草酰双脒脞纤维·····	(333)
九、酚醛纤维·····	(334)
附录一 合成纤维生产中的工艺计算·····	(338)
一、聚合生产中的工艺计算·····	(338)
二、纺丝生产中的工艺计算·····	(355)
三、设备生产能力和配用台数的计算·····	(367)
四、物料耗用量的计算·····	(373)
附录二 合成纤维生产用油剂·····	(377)
一、对油剂的基本要求·····	(377)
二、油剂的组成和表面活性剂·····	(379)
三、油剂的作用·····	(389)
四、油剂的配制·····	(394)

第十一章 聚丙烯腈纤维

聚丙烯腈纤维(Acrylic Fibres,我国商品名称为腈纶)是指由聚丙烯腈或丙烯腈占 85% 以上的共聚物制得的纤维。对于共聚物中丙烯腈所占比例在 35~85% 之间的纤维,在国外称做改性聚丙烯腈纤维(Modacrylic Fibres)。

聚丙烯腈纤维具有很多优良性能,如柔软性和保暖性好,近似于羊毛,所以有“合成羊毛”之称;它具有非常优越的耐光性和耐辐射性能等。但它的强度并不高,耐磨性和耐疲劳性也不理想。随着工艺的改进,有各种改性腈纶及复合腈纶出现,服用性质不断地提高,用途也随之而不断地扩大。

腈纶是合成纤维三大品种之一,其产量发展很快,据一九七八年的统计,世界聚丙烯腈纤维产量已达 201.7 万吨,约占世界合成纤维总产量的 20%,仅次于涤纶和尼龙而居第三位。

近年来,为了适应特种用途的需要,通过化学和物理改性的道路,改变聚丙烯腈纤维的性能并使它具有特定的性质,制成不少新的变性纤维,例如防燃纤维、抗静电纤维、吸湿纤维、高收缩纤维、染色性良好以及耐热性良好的纤维等等,扩大了腈纶在民用和工业方面的用途。所以聚丙烯腈类纤维是一种有发展前途的纤维。

第一节 聚丙烯腈的制备及其性质

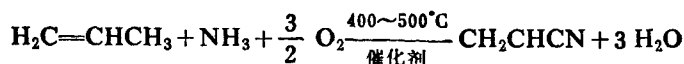
一、丙烯腈的合成及性质

制造丙烯腈的原料极为丰富,可以从石油、天然气、煤及电石等来制取,因此有多种工艺路线。但从一九六〇年创始用丙烯

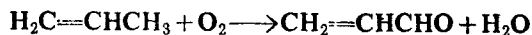
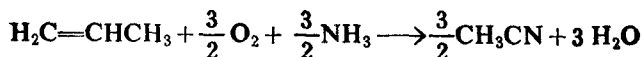
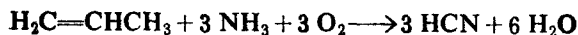
氨氧化法制取丙烯腈以来，由于此法在技术和经济等方面的显著优越性，致使其他制造方法逐步被淘汰。丙烯氨氧化法目前已成为国内外生产丙烯腈的最主要方法，下面主要介绍这种生产方法。

丙烯氨氧化法生产丙烯腈的工艺过程主要包括合成反应和精制分离，其中合成反应是使原料丙烯、无油液氨以及压缩的氧气在 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 下发生气固相催化反应，以获得丙烯腈的粗制品；为了满足聚合的要求，需通过精制以除掉各种杂质。

以丙烯、氨及氧气为原料合成丙烯腈的反应式如下：



伴随着这一反应还有许多副反应：



以上副反应所产生的氢氰酸、乙腈、丙烯醛、一氧化碳和水等的存在都会影响到丙烯腈的质量。

采用丙烯氨氧化法制备丙烯腈的优点是对原料丙烯的纯度要求不高(70~90% 含量即可)，工艺过程较简单，在合成中伴生的乙腈及氢氰酸等的除去较简便，可不与氢氰酸等剧毒物接触，劳动条件有所改善，生产成本低廉。所以此法制造丙烯腈已成为现今采用最普遍的方法。

在室温常压下，丙烯腈是具有独特气味的无色液体。其物理性质如下：

沸点	77.3°C
气化潜热	7.8 卡/克分子
聚合热	17.3 千卡/克分子
凝固点	-83.6°C

折光指数

$n_D^{20}=1.3888$

闪点

2.5°C

在空气中的爆炸限度 3.05~17.5%(体积)

丙烯腈在水中的溶解度 0°C 时为 7%，40°C 为 8%；20°C 时水在丙烯腈中的溶解度则为 3.1%。丙烯腈能与大部分有机溶剂以任何比例互相溶解，可以与水、苯等形成恒沸物系。

作为制造聚丙烯腈纤维用的丙烯腈，由于少量杂质的存在，可显著影响聚合反应及成品的质量，所以各类杂质的总含量（除水外）一般要求不超过 0.005%。

现行工艺规定由丙烯氨氧化法生产的丙烯腈质量指标如下：

外观	无色透明
馏程	75~78°C
折光指数	$n_D^{20}=1.3882\sim1.3892$
水分	<0.5%
醛含量	<20 ppm(乙醛)
	<20 ppm(丙烯醛)
氢氰酸含量	<5 ppm
不挥发组分	<500 ppm
铁含量	<0.1 ppm
过氧化物	<5 ppm
纯度	>99%

二、丙烯腈的聚合

(一) 丙烯腈的聚合方法

丙烯腈的聚合属自由基型链式反应，在实际生产中大多采用溶液聚合法。它根据所用溶剂（介质）的不同，又可分为均相溶液聚合和非均相溶液聚合。

均相溶液聚合就是所用的溶剂既能溶解单体，又能溶解反应所生成的聚合物，反应完毕后，聚合液可以直接用于纺丝，所以该法又称腈纶生产的一步法。如以硫氰酸钠(NaSCN)浓水溶液、

氯化锌(ZnCl_2)浓水溶液、硝酸(HNO_3)、二甲基亚砷(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)等为溶剂的丙烯腈聚合,均可采用此法。

非均相聚合所用的介质(水或溶剂)只能溶解或部分溶解单体,而不能溶解所得到的聚合物,在聚合过程中聚合物不断地呈絮状沉淀析出。若用于纺丝,还需经分离以后用合适的溶剂重新溶解,以制成原液,因此又称腈纶生产的二步法;又由于非均相聚合介质多数情况下采用水,所以又称水相聚合法。

根据有关资料介绍,丙烯腈聚合过程中所用的引发剂有下列几类。

偶氮类引发剂:主要是偶氮二异丁腈,偶氮二异庚腈;

有机过氧化物类:如辛酰过氧化物,十二酰过氧化物,过氧化二碳酸二异丙酯;

氧化还原体系类:氧化剂如过硫酸盐、氯酸盐、过氧化氢,还原剂如氧化铜、亚硫酸盐、亚硫酸氢钠。

丙烯腈聚合的不同溶剂路线和不同的聚合方法对引发剂的选择有所不同。例如NaSCN溶剂路线和DMSO溶剂路线常采用偶氮二异丁腈为引发剂,水相聚合法则采用氧化-还原引发体系为主。

另外,为了防止聚合体着色,在聚合过程中还需加入少量还原剂或其他添加剂,如二氧化硫脲、氯化亚锡等,以提高纤维的白度。

常见的聚丙烯腈纤维都是以丙烯腈为主的三元共聚物制得的,其中除了第一单体为丙烯腈外,还采用了第二单体和第三单体。常用的第二单体有丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯等,常用的第三单体则为丙烯磺酸钠、甲基丙烯磺酸钠、衣康酸、甲基丙烯苯磺酸钠等。

根据高分子化学原理,当两种或两种以上单体进行共聚时,往往会因为各单体的竞聚率不同而遇到各种单体在聚合过程中的消耗速度不一,这会给聚合操作带来某种复杂性。在实际生产中

为了便于控制,以保证所得产物质量的稳定,所用各单体的竞聚率最好不要相差过大。常用的各种单体与丙烯腈(AN)共聚时的竞聚率见表 11-1。

表 11-1 AN(M_1)和其他单体(M_2)共聚时的竞聚率

M_2	r_1	r_2	备 注
丙烯酸甲酯(MA)	0.95	1.17	60°C在52%NaSCN水溶液中聚合
丙烯酸甲酯	0.70	1.22	20°C水相聚合, $S_2O_8^{2-}$ - $IClO_4$ 引发
丙烯酸甲酯	0.50	0.71	80°C聚合
衣康酸(ITA)	0.30	0.60	50°C水相聚合, 过硫酸钾引发, pH 值为4.7~5.3
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	0.150	1.224	80°C聚合
醋酸乙烯酯(VAC)	6.0	0.07	70°C聚合
甲基丙烯腈(MAN)	0.32	2.68	60°C聚合
丙烯酰胺(AAM)	0.875	1.375	60°C聚合
2-乙烯吡啶(VP)	0.113	0.47	60°C聚合
2-甲基-5-乙烯吡啶(MVP)	0.10	1.10	
对苯乙烯磺酸钠(SSS)	0.10	1.20	40°C水相聚合, 过硫酸钾引发, pH 值为3
丙烯磺酸钠(SAS)	4.94	0.07	30°C水相聚合, $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ 引发
甲基丙烯磺酸钠(SMAS)	2	0.2	70°C水相聚合, H_2O_2 引发
甲基丙烯磺酸钠	0.55	0.08	70°C在40%NaSCN溶液中聚合

(二) 聚合工艺流程概述

1. 均相溶液聚合

硫氰酸钠法均相溶液聚合的流程如图 11-1。原料丙烯腈(AN)、第二单体丙烯酸甲酯(MA)、异丙醇(IPA)及 48.8% 硫氰酸钠溶剂分别经由计量桶计量后放入调配桶。引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)和浅色剂二硫化硫脲(TUD)称重之后,经由旋流液封加料斗加入调配桶。衣康酸(ITA)则被调成一定浓度的水溶液经由计量桶加入调配桶。调配好后,连续地以稳定的流量注入试剂混合桶,与从聚合浆液中脱除出来的未反应单体等物(如 AN、

MA、IPA 和水分)充分混合并调温后,用计量泵连续送入聚合釜进行聚合反应。

在聚合过程中,通过内温串激控制或转化率温差控制●,使

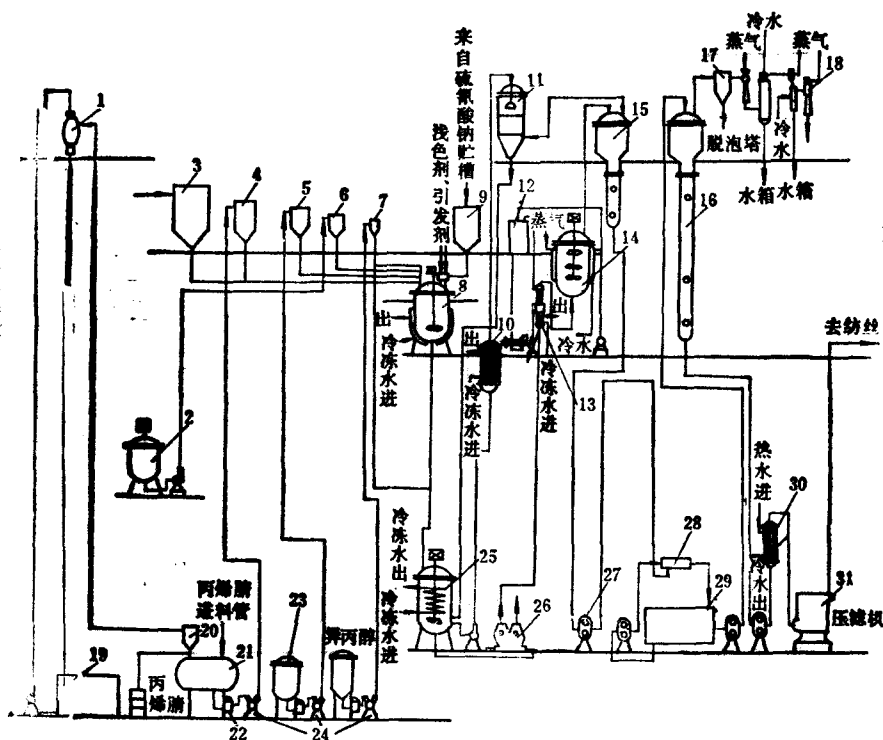


图 11-1 硫酸酸钠一步法均相溶液聚合工艺流程

- 1—水喷射器 2—第三单体调配桶 3—无离子水计量桶 4—丙
烯腈计量桶 5—第二单体计量桶 6—第三单体计量桶 7—异丙
醇计量桶 8—混合液调配桶 9—硫酸酸钠计量桶 10—冷却器
11—单体喷淋冷凝器 12—热水箱 13—进料温度控制器 14—聚
合釜 15—脱单体塔 16—脱泡塔 17—真空缓冲桶 18—三级蒸
气喷射泵 19—水封槽 20—真空卸料器 21—丙烯腈贮桶 22—
过滤器 23—第二单体贮桶 24—单体出料泵 25—试剂混合桶
26—活塞式计量泵 27—齿轮泵 28—管道混合器 29—浆液混合
贮桶 30—原液加热器 31—压滤机

● 详见参考文献[7], p 101~102。

反应在工艺设定的温度下良好地进行。

完成聚合后的浆液由釜顶出料，通往脱单体塔，未反应的单体在脱单体塔中分离逸出，被抽到单体冷凝器，在这里反应用的试剂混合液又被作为回收单体的冷凝液，经泵注入单体冷凝器，把未反应的单体冷凝下来，而后被一起带回试剂混合桶。

脱单体后的聚合浆液被送入贮浆槽，经混和后用齿轮泵送往真空脱泡塔脱除气泡，然后再用齿轮泵将浆液由脱泡塔的大气腿送往热交换器进行调温，并经添加消光剂和过滤除杂后，以稳定的压力送往纺丝机。

2. 水相沉淀聚合

水相沉淀聚合的工艺流程如图 11-2 所示。单体、引发剂和水通过计量泵打入聚合釜，并且用酸（如 HNO_3 ）调节反应体系的 pH 值至 2~3.5。反应物料在釜内约停留 1~2 小时，转化率约达到 70~80%。

由聚合釜引出的淤浆从釜顶出来，带有一定量未参加反应的

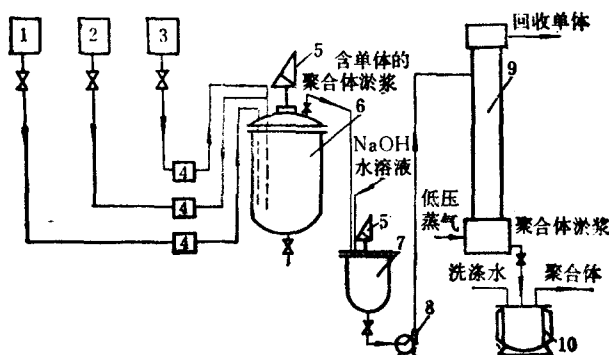


图 11-2 连续式水相沉淀聚合工艺流程示意图

- 1—AN+MA 计量稳压罐 2— NaClO_3 - Na_2SO_3 水溶液 计量稳压罐
3— HNO_3 +第三单体 计量稳压罐 4—计量泵 5—搅拌及电动机
6—聚合釜 7—碱终止釜 8—输送泵
9—脱单体塔 10—离心脱水机

单体，一起流至碱终止釜终止其反应。随后，再将上述含单体的淤浆送到脱单体塔。单体在塔中采用水蒸气蒸馏方法脱出，经脱除单体后的聚合物淤浆由塔底用泵打入淤浆槽中，然后再送入离心脱水机进行脱水，并用约为纯干聚合体 6~8 倍的水洗涤。所得洁净的丙烯腈共聚体含水约 35~40%。可用两种方法处理：一为进行气流干燥，制成干料，经包装后送至其他车间或工厂以供溶解并纺丝之用；另一为不经干燥，直接将含有 35~40% 水分的湿料送去进行溶解。

(三) 丙烯腈聚合反应的主要影响因素

如前所述，丙烯腈的聚合反应是属自由基型链式聚合反应，反应体系中活化中心一旦形成，就有成千上万个分子经历着链的引发、增长及终止三个阶段，逐步生成聚丙烯腈。但是这个聚合反应能否制成符合成纤要求的聚合体，涉及到很多因素的影响，其中尤其是对聚合反应速度和聚合体平均分子量的影响，更是工艺工作者所关心的。通过对丙烯腈聚合反应动力学的研究和生产实践，了解到各种因素对聚合反应的影响如下。

1. 引发剂浓度

随着引发剂用量的增加，在单位时间内产生的引发剂自由基也增多，这样单体的聚合速度就快，在一定时间内的单体转化率也就增加；但另一方面，因引发剂自由基的增多，形成的活化中心也多，故不利于提高聚合物的平均分子量。例如在硫氰酸钠溶液中进行丙烯腈-丙烯酸甲酯 (AN:MA=90:10) 二元共聚时，若其他条件相同，只改变引发剂偶氮二异丁腈的用量，所得结果如图 11-3 所示。由图可见，其反应速度（即单位时间内所产生的总固体或单位时间的转化率）随着引发剂用量增加而增加，聚合物平均分子量则随引发剂用量增加而减少。

同样，在丙烯腈水相沉淀聚合中，采用水溶性的氧化-还原引发剂体系如 $\text{NaClO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_3$ 等，在其他反应条件不变时，提高引发剂的用量（即改变 NaClO_3 /单体的比例），聚合物平均分子