

国外合成纖維動向

46.2
69

上海科技出版情报研究所

国外合成纤维动向

上海科学技术情报研究所出版
新华书店上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 15.75 字数: 390,000

印数: 1—8,300

1973年6月出版

代号: 151634·115 定价: 1.30元

(只限国内发行)

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

我们一定要有无产阶级的雄心壮志，敢于走前人没有走过的道路，敢于攀登前人没有攀登过的高峰。

洋为中用。

前 言

合成纤维出现于四十年代初期,五十年代开始工业化生产,六十年代迅速发展。它在国民经济中占有非常重要的地位。

为了配合我国合成纤维工业的发展,努力赶超世界先进水平,我们遵照毛主席“洋为中用”的教导,在上海市纺织工业局及其所属化纤公司、棉纺公司,大专院校和上海图书馆等单位的支持下,去年组织了上海纺织工学院,上海纺织工业学校,上海合成纤维研究所,上海国棉二厂、上海国棉四厂、上海国棉十四厂,上海纺织设计院等单位的有关同志(同时得到上海化纤九厂、上海化纤十厂和上海医工研究院、上海纺织科学研究院有关同志的协作),对近年来国外有关合成纤维的资料作了初步调查,编写成《国外合成纤维动向》出版,内容分五个方面:1. 综述;2. 聚酰胺纤维;3. 聚酯纤维;4. 聚丙烯腈纤维;5. 合成纤维变形加工。以提供有关同志参考。

由于我们水平有限,编写中难免有缺点、错误之处,希予指正。

上海科学技术情报研究所

一九七三年五月

目 录

第一篇 综 述

一、国外合成纤维发展概况·····	1
二、国外合成纤维的动向·····	5
(一)合成纤维原料由煤系转向石油系·····	5
(二)合成纤维的生产效率进一步提高·····	6
(三)通过化学、物理、机械等改性的方法,进一步改进现有合成纤维大类品种的性质···	13
(四)缩短纺丝和织物之间的工序·····	14
三、新工艺、新技术·····	14
(一)畸形丝——异形截面纤维·····	14
(二)复合纤维·····	18
(三)薄膜割裂纺丝法·····	22
(四)相分离纺丝法·····	28
(五)瞬时纺丝法·····	31
(六)超细纤维纺丝法·····	32
(七)干-湿法纺丝法·····	35
(八)喷雾纺丝法·····	37
四、新品种·····	38
五、合成纤维发展方向的估计·····	49
附件	
一、制造复合丝的纺丝设备·····	52
二、生产复合丝的熔融纺丝喷丝头·····	54

第二篇 聚酰胺纤维

一、前言·····	58
二、原料的合成·····	59
(一)尼龙 6 的原料——己内酰胺·····	59
(二)尼龙 66 的原料——66 盐·····	59
(三)尼龙 3 的原料·····	67
(四)尼龙 4 的原料·····	67
(五)尼龙 5 的原料·····	68
(六)尼龙 7 的原料·····	68
(七)尼龙 8 的原料·····	68

(八) 尼龙 9 的原料	69
(九) 尼龙 11 的原料	69
(十) 尼龙 12 的原料	70
(十一) 尼龙 13 及尼龙 13.13 的原料	70
(十二) 芳香族聚酰胺的原料	71
(十三) 脂肪环聚酰胺纤维的原料	72
三、聚酰胺聚合体的制备	72
(一) 熔融缩聚	73
(二) 水解开环熔融聚合	78
(三) 丙烯酰胺的聚合	88
(四) 芳香聚酰胺聚合体的制备	88
四、聚酰胺纤维的成形	90
(一) 熔融纺丝	90
(二) 溶液纺丝	96
(三) 相分离纺丝	99
五、拉伸定型	99
(一) 拉伸	99
(二) 定型	103
六、纤维的性质、用途及其他	105
(一) 尼龙轮胎帘子线的优点	105
(二) Qiana 聚酰胺纤维的性能	106
(三) 纤维“B”的性能	108
(四) 抗菌性尼龙	108
(五) 聚酰胺纤维的吸湿性	109
(六) 抗静电性能及其改进	109
(七) 耐光耐热性能及其改进	111

第三篇 聚 酯 纤 维

一、情况综述	123
二、聚酯中间体	124
(一) 对苯二甲酸 (TPA)	124
(二) 对苯二甲酸二甲酯 (DMT)	126
(三) 双-(α -羟乙基)对苯二甲酸酯 (BHET)	126
三、缩聚	132
(一) 熔融缩聚法	132
(二) 固相缩聚法	136
(三) 共沸和溶液缩聚法	137
四、纺丝	137

五、拉伸定型	144
六、产品用途	149
七、熔融纺设备	150

第四篇 聚丙烯腈纤维

一、前言	159
二、聚合作用	160
(一)单体的讨论	160
(二)聚合过程	164
三、纺丝	172
(一)纺丝设备	173
(二)湿纺工艺流程	178
(三)其他纺丝方法	190
四、聚丙烯腈纤维的变性	190
(一)加入添加物	190
(二)以化学试剂进行处理	191
(三)有色纤维	192
(四)膨体纱	192
(五)纤维表面和截面的变性	193
(六)永久卷曲与复合纤维	195
(七)聚丙烯腈织物的形状稳定性	197
(八)抗起球性	200
(九)抗静电性	200
(十)抗焰性的改进	201
(十一)聚丙烯腈纤维的纱线和长丝	208
附 世界主要聚丙烯腈纤维工厂的生产能力和生产情况一览	208

第五篇 合成纤维变形加工

一、前言	213
二、变形加工原理和方法	214
(一)假拈变形法	214
(二)刀边变形法	228
(三)填塞箱变形法	230
(四)喷气变形法	232
(五)解拈再加拈变形法	239
(六)假拈刀边联合变形法	241
(七)编织解编变形法	241

(八) 齿轮变形法	242
(九) 蒸喷变形法	242
(十) 差速填塞箱变形法	243
(十一) 其他变形法	243

第一篇 综 述

一、国外合成纤维发展概况

十多年来, 世界上化学纤维的产量有很大的发展, 它在整个纺织纤维中的比例逐年增长。1960 年化学纤维在总的纺织纤维中的比例为 22%, 而到 1970 年增至 39%。预计今后的几年, 化学纤维的产量还将继续发展, 到 1980 年它在纺织纤维中的比例将达到 55.2%^[1]。从表 1 可以看出, 十多年来, 纺织纤维中, 天然纤维的增长不大, 而化学纤维由 1960 年的 330.55 万吨增加到 1970 年的 835.52 万吨, 也就是说增长 2.5 倍多。因此可以说, 世界上纺织纤维的增长, 80% 以上依赖于化学纤维的增长。

在化学纤维中, 人造纤维与合成纤维产量的增长速度也不相同(表 2)。人造纤维(包括粘胶与醋酯纤维)产量由 1960 年的 260.43 万吨, 增加到 1970 年的 343.06 万吨, 其中短纤维增长较快, 由 1960 年的 147.45 万吨, 增至 204.26 万吨。特别是粘胶短纤维, 由于它能改善织物的使用性能, 销路扩大。最有前途的是波里诺西克及其它高湿模量纤维。

粘胶长丝及帘子线增长不大, 并有逐步降低的趋势。

表 1 世界上主要纺织纤维产量^[2]

纤维 年份	化 学 纤 维				化学纤维 产量总和 (万吨)	化学纤维在纺织纤维 中的 %	天 然 纤 维						纺织纤维 总 产 量 (万吨)
	人造纤维 (万吨)	在纺织 纤维中 的 %	合成纤维 (万吨)	在纺织 纤维中 的 %			棉 (万吨)	%	毛 (万吨)	%	丝 (万吨)	%	
1960	260.43	17.4	70.12	4.6	330.55	22	1,009.97	68	146.09	10	3.08	—	1,489.69
1961	268.63	18.3	82.94	5.7	351.57	24	980.61	66	148.00	10	3.13	—	1,483.31
1962	286.07	18.2	108.76	6.8	393.93	25	1,044.26	66	147.54	9	3.31	—	1,589.04
1963	305.50	18.1	133.27	7.9	438.77	26	1,093.09	65	150.44	9	3.08	—	1,685.38
1964	328.19	18.5	168.88	9.5	497.07	28	1,129.42	64	147.81	8	3.26	—	1,777.56
1965	333.40	18.0	204.94	11.0	538.34	29	1,159.09	63	149.08	8	3.31	—	1,849.82
1966	333.86	18.2	248.38	13.8	582.24	32	1,054.31	59	153.39	9	3.26	—	1,799.94
1967	331.05	18.3	287.47	15.7	618.52	34	1,038.82	57	155.29	9	3.44	—	1,806.07
1968	352.62	17.0	378.12	18.0	730.74	35	1,164.57	57	160.27	8	3.71	—	2,059.29
1969	355.51	17.0	440.09	21.0	795.60	38	1,121.40	54	159.28	8	3.89	—	2,080.17
1970	343.06	16.0	492.46	23.0	835.52	39	1,130.09	53	158.51	8	3.90	—	2,127.88

表2 世界上各种化学纤维产量^[2]

年 份	人 造 纤 维				合 成 纤 维				总 和
	长 纤 维 (万吨)	短 纤 维 (万吨)	总 和 (万吨)	在化纤中的 比 例 (%)	长 纤 维 (万吨)	短 纤 维 (万吨)	总 和 (万吨)	在化纤中的 比 例 (%)	
1960	112.98	147.45	260.43	78.8	41.63	28.49	70.12	21.2	330.55
1961	113.34	155.29	268.63	76.5	49.68	33.34	82.94	23.5	351.57
1962	119.99	166.07	286.07	72.6	63.74	44.12	107.86	27.4	393.93
1963	122.99	182.51	305.50	70.0	77.82	55.45	133.27	30.0	438.77
1964	132.59	195.60	328.19	66.0	97.68	72.10	168.88	34.0	497.07
1965	137.21	196.19	333.40	62.0	112.43	92.51	204.94	38.0	538.34
1966	137.58	196.28	333.86	58.5	135.13	113.25	248.38	41.5	582.24
1967	134.68	196.37	331.05	53.5	142.07	135.40	277.47	46.5	608.52
1968	141.69	210.93	352.62	48.4	197.06	181.06	378.12	51.6	730.74
1969	142.74	212.77	355.51	44.8	226.23	213.86	440.09	55.2	795.60
1970	138.70	204.26	343.06	41.2	250.78	241.68	492.46	58.8	835.52

注：长纤维：包括单丝及薄膜割裂纤维。短纤维：包括丝束及填充物纤维。

在化学纤维中，合成纤维的增长是十分显著的，由1960年的70.12万吨，增至1970年的492.46万吨，也就是说增加了7倍多。

而在合成纤维中，各品种的增长速度也不相同（表3）。从1961年到1970年的十年中，聚酰胺纤维的产量由47.79万吨增至189.44万吨，即增加4倍左右。但是它在合成纤维中所占的比例，却由原来的58%降到38.4%。这是由于聚酯纤维及聚丙烯腈纤维产量迅速增加的缘故。

表3 世界上合成纤维产量^[2]

年 份	聚 酰 胺				聚 酯			
	长 纤 维 (万吨)	短 纤 维 (万吨)	合 计 (万吨)	占总和数 (%)	长 纤 维 (万吨)	短 纤 维 (万吨)	合 计 (万吨)	占总和数 (%)
1961	42.04	5.75	47.79	58	4.75	10.33	15.08	18
1962	54.36	6.66	61.02	56.5	5.75	14.45	20.20	18.7
1963	65.59	8.44	74.03	55.5	7.61	18.66	26.27	19.8
1964	80.77	9.20	89.97	52.5	10.69	23.10	33.79	21.0
1965	90.83	11.37	102.20	49.7	13.64	31.98	45.62	22.3
1966	108.49	13.36	121.85	49	16.17	42.63	58.80	23.7
1967	118.05	14.13	132.18	46.8	22.16	53.77	75.93	25.4
1968	145.82	17.76	163.58	43.5	34.25	74.29	108.54	28.8
1969	161.40	21.74	183.14	41.5	46.66	89.10	135.76	30.8
1970	167.38	22.06	189.44	38.4	63.74	100.34	164.08	33.4

年 份	聚 丙 烯 腈				聚 烯 烃				其 它*				总 和 (万吨)
	长纤维 (万吨)	短纤维 (万吨)	合 计 (万吨)	占总 和数 (%)	长纤维 (万吨)	短纤维 (万吨)	合 计 (万吨)	占总 和数 (%)	长纤维 (万吨)	短纤维 (万吨)	合 计 (万吨)	占总 和数 (%)	
1961	0.09	12.05	12.14	14.6					2.72	5.21	7.93	9.4	82.94
1962	0.13	16.63	16.76	15.5					3.49	6.39	9.88	9.3	107.86
1963	0.18	20.88	21.06	15.7	2.67	0.95	3.62	2.8	1.77	6.52	8.29	6.2	133.27
1964	0.23	29.76	29.99	17.7	4.17	1.72	5.89	3.5	1.81	7.43	9.24	5.3	168.88
1965	0.27	40.09	40.36	19.8	5.66	1.95	7.61	3.8	2.04	7.11	9.15	4.4	204.94
1966	0.23	45.43	45.66	18.4	7.66	3.98	11.64	4.6	2.58	7.85	10.43	4.3	248.38
1967	0.27	53.63	53.90	18.8	9.15	5.39	14.54	5.2	2.45	8.47	10.92	3.8	287.47
1968	0.36	72.80	73.16	19.3	13.90	6.57	20.47	5.3	2.72	9.65	12.37	3.1	378.12
1969	0.45	84.77	85.22	19.7	14.59	8.20	22.79	5.1	3.13	10.05	13.18	2.9	440.09
1970	0.45	99.75	100.20	20.3	15.80	9.20	25.00	5.1	3.40	10.33	13.73	2.8	492.46

注：长纤维：包括单丝及薄膜割裂纤维。短纤维：包括丝束及填充物纤维。

* 包括藻朊酸纤维再生蛋白纤维，弹性体纤维，偏氯纶，聚四氟乙烯纤维，聚乙烯醇纤维及维纶。

聚酯纤维的产量由 1961 年的 15.08 万吨, 增至 1970 年的 164.08 万吨, 即增加 11 倍左右。这是由于聚酯纤维的使用性能良好, 耐折绉, 耐疲劳强度好。特别是近年来采用廉价的甲苯或二甲苯为原料, 生产从间歇式改为连续式, 缩短了工艺, 提高了质量, 减少了投资, 成本迅速下降, 因此发展十分迅速。1970 年在美国、日本及西德, 聚酯产量已超过聚酰胺的产量。目前许多国家聚酯纤维(长丝、帘子线及短纤维)的大型工厂正在筹建中。估计到 1972 年, 世界上聚酯的产量会超过聚酰胺的产量。

聚丙烯腈纤维的产量由 1961 年的 12.14 万吨, 增至 1970 年的 100.20 万吨, 增加 8.3 倍左右。许多工厂采用连续式生产, 最大的企业, 产量每年达 6~9 万吨^[3]。

丙烯的价格低廉, 生产工艺简单, 为聚丙烯纤维的发展提供广阔的前景。特别是它的比重小, 不吸水, 不霉烂, 化学稳定性好, 可用做化学工业的过滤介质, 工业上用做绳索、麻袋等, 产量在逐年增长中。

化学纤维根据其产品形式分为长纤维、短纤维及帘子线三种。

在长丝及短纤维的比例上, 各纤维品种并不一样。聚酰胺纤维中, 长丝约为 88~90%, 短纤维只有 10~12% 左右; 聚丙烯腈纤维则以短纤维为主, 长丝极少; 聚酯纤维中, 短纤维占 60% 以上。但是近年来, 由于变形纱及帘子线方面的需要, 长丝产量的增加比短纤维更快(表 3)。

在轮胎帘子线方面, 五十年代是粘胶帘线占优势, 六十年代则是聚酰胺纤维占优势, 而七十年代聚酯纤维的帘线将有很大的进展。这是因为与粘胶帘线比较起来, 显然聚酰胺纤维的帘子线强度高, 耐疲劳度高, 因此用聚酰胺纤维为轮胎的帘子线, 可以减少轮胎层数, 延长行驶寿命, 还能适应汽车高速超载的要求。而以聚酯为帘线的轮胎除了保留聚酰胺帘线的优点外, 更突出的是聚酯纤维的耐热性高, 以及平点现象极少。由于聚酯纤维的成本迅速降低, 耐疲劳度以及与橡胶附着力问题的逐步解决, 在七十年代中, 聚酯纤维的帘线将大幅度地增长。它的产量将超过聚酰胺。在美国, 1971 年聚酯帘线已占总帘线的三分之一, 预计 1973 年聚酯帘线为 14.1 万吨, 超过聚酰胺帘线产量(13.2 万吨)^[4]。

由于合成纤维的大量发展, 合成纤维长丝用于变形纱的生产方面也日益增长(表 4)。

表 4 世界上变形纱的产量^[5]

年 份	聚 酰 胺		聚 酯		其 他		合 计	
	产 量 (万吨)	(%)	产 量 (万吨)	(%)	产 量 (万吨)	(%)	产 量 (万吨)	(%)
1965	11.6	66.3	3.1	17.7	2.8	16.0	17.5	100
1969	32.8	58.5	18.2	32.4	5.1	9.1	56.1	100
1970	37.0	55.5	24.2	36.3	5.5	8.2	66.7	100
1971	40.0	51.9	30.0	39.0	7.0	9.1	77.0	100
*1975	50.0	42.6	60.0	51.1	7.5	6.4	117.5	100

* 估计数字。

表 4 的数据说明, 从 1965 年到 1971 年, 变形纱产量增加 4.4 倍。其中又以聚酯变形纱的增加更为突出, 从 1965 年到 1971 年增加 10 倍左右。若以 1970 年合成纤维中长纤维产量为 250.77 万吨(表 3)计算, 变形纱的产量为 66.7 万吨, 即占了 37.5% 以上。

十多年来, 化学纤维产量的增长主要集中在几个资本主义国家: 美国、日本、西德、苏联、

表5 部分国家化学纤维产量^[1]

年 份	美 国				日 本				西 德				苏 联				英 国				法 国			
	人纤 (万吨)	合纤 (万吨)	总计 (万吨)	合纤占 (%)	人纤 (万吨)	合纤 (万吨)	总计 (万吨)	合纤占 (%)	人纤 (万吨)	合纤 (万吨)	总计 (万吨)	合纤占 (%)	人纤 (万吨)	合纤 (万吨)	总计 (万吨)	合纤占 (%)	人纤 (万吨)	合纤 (万吨)	总计 (万吨)	合纤占 (%)	人纤 (万吨)	合纤 (万吨)	总计 (万吨)	合纤占 (%)
1949	44.8	3.0	47.8	6.3	5.7	0.001	5.7		12.8		12.8		2.5		2.5		13.0		7.1		7.1		7.1	
1950	56.7	5.6	62.3	9.0	8.7	0.02	8.7		16.0	0.09	16.1		2.3	0.1	2.4	4.15	16.3	0.4	16.7	2.4	8.1	0.2	8.3	2.4
1958	45.6	22.2	67.8	32.8	27.6	5.7	33.3	17.1	20.3	2.4	22.7	10.6	15.3	1.3	16.6	7.82	16.0	3.0	19.0	15.8	12.5	2.3	14.8	15.5
1959	52.9	29.3	82.2	35.6	38.4	8.1	46.5	17.4	22.4	3.9	26.3	14.8	16.5	1.4	17.9	7.82	19.4	4.0	23.4	17.1	10.9	3.3	14.2	23.2
1960	46.7	30.7	77.4	39.7	43.2	11.8	55.0	21.4	22.9	5.2	28.1	18.5	19.6	1.5	21.1	7.1	20.8	6.1	26.9	22.7	11.9	4.5	16.4	27.5
1961	49.7	34.1	83.8	40.6	44.5	15.3	59.8	25.6	23.1	6.5	29.6	22.0	22.7	2.4	25.1	9.6	19.3	6.6	25.9	25.4	12.4	5.1	17.5	29.0
1962	58.7	44.5	99.2	45.0	42.8	18.2	61.0	29.8	24.4	9.3	33.7	27.6	24.3	3.4	27.7	12.3	20.2	8.3	28.5	29.0	12.5	6.6	19.1	34.5
1963	62.2	52.4	114.6	45.6	46.2	23.9	70.1	34.2	26.5	10.8	37.3	29.0	26.6	4.3	30.9	13.9	22.1	10.5	32.6	32.2	14.2	8.1	22.3	36.4
1964	64.9	63.8	128.7	49.5	48.9	34.2	83.1	41.2	28.2	14.0	42.2	33.2	30.4	5.7	36.1	15.8	23.8	6.6	30.4	21.7	14.8	9.3	24.1	38.5
1965	68.2	80.6	148.8	54.0	49.9	37.9	87.8	43.0	27.7	17.9	45.6	39.6	32.9	7.8	40.7	19.2	24.3	14.8	39.1	38.0	13.0	8.7	21.7	40.0
1966	68.9	93.8	162.7	57.5	50.9	46.1	97.0	47.5	27.9	21.3	49.2	43.2	36.2	9.6	45.8	21.0	22.5	17.5	40.0	43.7	12.6	10.9	23.5	46.5
1967	63.0	105.8	168.8	62.5	51.2	57.8	109.0	53.0	23.7	25.2	48.9	51.5	39.5	11.6	51.1	23.7	23.3	20.1	43.4	46.5	10.8	10.9	21.7	50.2
1968	72.3	144.5	216.8	67.0	48.9	68.5	117.4	58.0	25.0	36.1	61.1	59.0	42.4	12.9	55.3	23.5	25.9	27.3	53.2	51.2	11.7	13.4	25.1	53.2
1969	71.5	158.1	229.6	69.0	51.5	80.6	132.1	61.0	26.3	45.1	71.3	63.0	46.9	15.0	61.9	24.3	26.3	29.1	55.4	52.6	13.1	15.6	28.7	54.3
1970	62.3	162.6	224.9	72.5	51.2	102.8	154.0	67.0	22.5	49.4	72.0	68.5		17.0			26.3	33.7	59.9	56.0	13.1	17.5	30.6	57.3

英国、法国及意大利。这些国家化学纤维的产量见表5。就产量来说,目前美国第一,日本第二,西德第三。就发展速度而言,日本第一。合成纤维在化学纤维中的比例,除苏联外,都已超过人造纤维的产量。这些国家每人平均的化学纤维耗量见表6。

表6 部分国家平均每人化学纤维消耗量^[3]

国 家	1959 年		1969 年	
	总的化学纤维 (公斤)	其中合成纤维 (公斤)	总的化学纤维 (公斤)	其中合成纤维 (公斤)
美 国	4.56	1.62	11.27	7.76
日 本	5.00	0.87	12.78	7.91
西 德	5.25	0.73	11.98	7.71
苏 联	0.85	0.07	2.41	0.59
英 国	4.47	0.74	9.92	5.40
意 大 利	3.68	0.50	8.08	4.35
法 国	3.15	0.73	5.64	3.07
世界平均消耗量	1.05	0.20	2.21	1.22

表6可看出十多年来合成纤维平均消耗量的增长。据推测,1970年世界上合成纤维的平均消耗量达1.3公斤/人,预计到1975年合成纤维平均消耗量达2.1公斤/人^[4]。

同时,由于生产过程的高度机械化与自动化,化学纤维工业的劳动生产率大大提高。在美国,1958年到1966年,化学纤维工业的工作人员由61,300人增至93,400人(其中工人由44,600人增加到68,100人)。每人每年产量由11.3吨提高到17.3吨。在西德,1960~1967年期间,化纤工业工作人员由40,000人增加到46,000人(其中工人由33,000增加到36,000人)。每人每年产量增加1.5倍(由7吨增加到10.6吨)。在法国,1967年化学纤维工业人数为29,700人,每人年产量为7.3吨。意大利1968年为39,700人,每人年产量9.5吨^[3]。在日本,根据1971年化纤月报及化纤统计日报的统计数字,1966年化学纤维工业工人为33,031人,平均每人年产量为12.43吨;1967年,化学纤维工业工人为33,997人,平均每人年产量为17.00吨;1968年,化学纤维工业工人为35,617人,每人年产量为19.24吨;1969年,化学纤维工业工人为37,291人,每人年产量为21.62吨;1970年化学纤维工业工人为40,987人,每人年产量为25.07吨。就是说四年中劳动生产率提高一倍多。这显然是采用大容积的生产设备,生产高速化,自动化和连续化的结果。

二、国外合成纤维的动向

(一) 合成纤维原料由煤系转向石油系

六十年代以来,石油化学工业的迅速发展,为合成纤维提供了丰富价廉的原料。国外合成纤维的生产路线已逐步由煤、电石转向石油和天然气。以日本为例,1960年采用石油原料只占19%,到1966年就上升到68%。其中聚酰胺纤维的单体二元胺和二元酸等,1960

年采用石油系原料者占 11%，到 1966 年就上升到 53%。聚丙烯腈纤维的单体丙烯腈，1960 年还全部以电石为原料，到 1967 年就全部以丙烯的氨氧化法来制取。维尼纶的单体醋酸乙烯，1967 年还全部用电石乙炔法生产，1969 年来源于乙烯的已占 15%，预计 1972 年将占 53%。锦纶的原料己内酰胺和涤纶的原料对苯二甲酸、乙二醇、环氧乙烷等，都采用了自石油中来的乙烯、苯、二甲苯等。

单体的生产方法也在不断地改进。关于锦纶的原料，苯酚法生产己内酰胺已被环己烷法所取代，主要采用环己烷空气氧化法和光亚硝化法。以日本为例，环己烷氧化法占 70%，光亚硝化法占 30%。此外还有甲苯法，系斯尼亚工厂首先应用，以甲苯为原料，经苯甲酸制得环己烷羧酸，再经光亚硝化反应制环己酮肟，最后经转位得到己内酰胺。它的生产成本介于环己烷法和苯酚法之间。尼龙 66 的原料中，己二酸现采用以环己烷空气氧化生成物进行硝酸氧化法为主。今后生产己二酸的技术主要采用环己烷空气氧化（硼酸法）硝酸氧化的二步连续法。另一原料己二腈则通过丙烯腈电解偶联法制取。日本还研究从己内酰胺出发经氨基己腈合成己二胺。

关于聚酯（涤纶）单体的生产，近几年来，多数国家采用对二甲苯一段空气氧化法或分段空气氧化法。西德和美国还研究用混合二甲苯生产对苯二甲酸。日本东洋纺和帝人公司研究成功直接用环氧乙烷代替乙二醇。

腈纶的原料丙烯腈，当前几乎都采用丙烯氨氧化法生产。维纶的原料醋酸乙烯则趋向于由乙烯直接合成。

各种主要合成纤维的单体制法演变过程列于表 7~10。

（二）合成纤维的生产效率进一步提高

国外合成纤维的生产继续向连续化、大容量化、高速化、自动化发展，以期达到缩短工艺，降低产品成本，进一步提高产品质量和生产效率。

1. 连续化

无论聚酰胺纤维，聚酯纤维，或聚丙烯腈纤维，都倾向于连续聚合或缩聚，制成的聚合物或聚合物溶液直接熔纺或湿纺，这样可以简化工序，提高生产率。

关于锦纶生产工艺方面，新的工艺路线为常压连续聚合，纺前去单体和螺杆挤压纺丝。目前美、日、西德都有这种生产，特别是用于帘子线的生产。

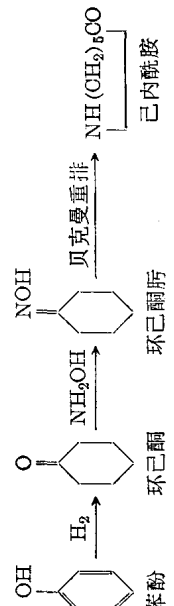
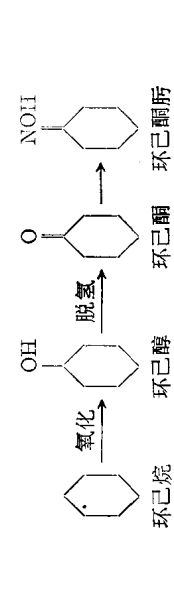
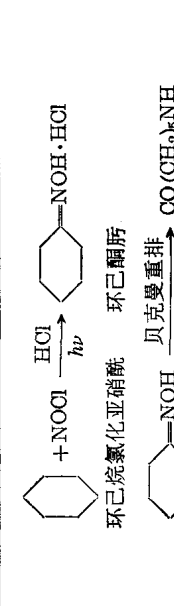
常压连续聚合采用 VK 管形式连续聚合。通过真空薄膜处理以脱除单体，使聚合物中低聚物含量为 2~3%。直接纺丝，用螺杆挤压纺丝代替过去炉栅法纺丝。应用上述方法后可使工序由原切片法之 15 道降低至 5 道，可提高生产率 2.6 倍。

关于涤纶方面，聚酯的生产有间歇法和连续法两种。间歇法便于变换品种，例如生产不同化学改性产物，共聚物，或具有不同光泽产物，适宜于小厂生产；但与连续法比较，连续生产较间歇法具有下列优点：

（1）经济方面

- ① 大量生产，比较经济；
- ② 仅需要较少的过量乙二醇；
- ③ 反应器的容量受热波动和温度控制的限制较少；

表 7 己内酰胺单体制法演变

原料	制法	流程示意图	演变情况	优缺点
1. 苯酚 2. 羟胺	苯酚法		1938 年德国鲍尔·史腊克研究, 1941 年日本东洋人造丝开始生产, 1950 年日本东亚合成开始生产, 1955 年日本宇部兴产开始生产, 1969 年日本停止生产。	1. 产品纯度高; 2. 工艺流程复杂; 3. 有被淘汰的趋势。
	新因贝特法 环己烷 烷 氧 化 法		由瑞士因文特、艾姆塞工厂共同研究发展, 日本由尼吉可获得实施权, 宇部兴产、三菱化成获得执照, 于1964年开始生产, 日本现采用此法。	1. 环己酮收率高; 2. 副产品硫酸少; 3. 工艺流程简单。
环己烷	巴特修法	同上	由西德巴迪士研究, 1963 年日本己内酰胺引进此种技术, 于 1965 年开始生产, 日本现采用此法。	1. 工艺流程简单; 2. 能够制取高纯度的环己酮; 3. 工艺流程简单, 副产品硫酸少。
	光亚硝化法		1962 年由日本东洋人造丝公司发展并开始生产, 日本现采用此法。	1. 工艺流程简单; 2. 副产品硫酸少; 3. 需效率高的光源。

(续表)

原料	制法	流程示意图	演变情况	优缺点
甲苯	甲苯法	甲苯 $\xrightarrow{\text{发烟硫酸, 亚硝酸硫酸}}$ 亚硝基环己烷 $\rightleftharpoons$ 环己基亚硝酸酯 $\rightarrow$ 环己胺 甲苯 $\xrightarrow{\text{Ni-硅藻土, 150}^\circ\text{C}}$ 环己烷羧酸 $\rightarrow$ 环己胺	1960年由意大利斯尼人造丝公司研究。	1. 甲苯价格低廉; 2. 由六氢苯甲酸一步合成己内酰胺; 3. 副产品硫酸多, 己内酰胺纯度低。
环己烷	硝基环己烷法	环己烷 $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$ 硝基环己烷 $\xrightarrow{\text{H}_2}$ 环己胺	由美国杜邦公司研究, 于1962年开始生产。	1. 可使用廉价的硝化剂; 2. 工艺流程简单; 3. 硝化过程收率低, 操作危险性大,
环己烷	己内酯法	环己烷 $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$ 硝基环己烷 $\xrightarrow{\text{H}_2}$ 环己胺 环己烷 $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$ 硝基环己烷 $\xrightarrow{\text{H}_2}$ 环己胺	由美国联合碳化物公司研究发展。	1. 环己酮氧化, 己内酯和氨反应得己内酰胺; 2. 没有副产品硫酸, 生成醋酸多。

表 8 对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯单体制法演变

原料	制法	流程示意图	演变情况	优缺点
对二甲苯	硝酸氧化法	<chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> $\xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{HNO}_3}$ <chem>OC(=O)c1ccc(C(=O)O)cc1</chem> $\xrightarrow{\text{纯化}}$ <chem>OC(=O)c1ccc(C(=O)O)cc1</chem> (T. P. A.) $\xrightarrow{\text{酯化, CH}_3\text{OH}}$ <chem>COOCc1ccc(C(=O)OC)cc1</chem> (D. M. T.)	由美国杜邦公司、英国帝国化学工业公司、西德巴迪士公司工业化生产。	1. 高温高压硝酸一段氧化; 2. 设备受腐蚀, 易爆炸; 3. 有副产品硝基化合物。
	一段空气氧化法	<chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> $\xrightarrow[\text{活化剂}]{\text{O}_2, \text{催化剂}}$ <chem>OC(=O)c1ccc(C(=O)O)cc1</chem> $\xrightarrow{\text{促进剂, O}_2}$ <chem>OC(=O)c1ccc(C(=O)O)cc1</chem> (T. P. A.) $\xrightarrow{\text{酯化, CH}_3\text{OH}}$ <chem>COOCc1ccc(C(=O)OC)cc1</chem> (D. M. T.)	1955 年由美国米得·伸求里公司研究生产, 1958 年日本三井石油化学开始生产, 1960 年日本丸善石油开始生产, 1967 年伦敦石油开始生产, 日本现采用此法。	1. 一段空气氧化, 工艺流程简单; 2. 产品纯度高、得率高。
	分段空气氧化法	<chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> $\xrightarrow[\text{活化剂}]{\text{O}_2, \text{催化剂}}$ <chem>CC(=O)c1ccc(C(=O)O)cc1</chem> $\xrightarrow{\text{促进剂, O}_2}$ <chem>OC(=O)c1ccc(C(=O)O)cc1</chem> $\xrightarrow{\text{酯化, CH}_3\text{OH}}$ <chem>COOCc1ccc(C(=O)OC)cc1</chem> (D. M. T.)	美国亨克莱士·泡特公司最初工业生产, 1964 年日本帝人开始生产, 日本现采用此法。	1. 经由氧化、酯化, 直接制对苯二甲酸二甲酯; 2. 设备连续化, 大型化; 3. 工艺流程复杂。
	硫氨法	<chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> $\xrightarrow{6\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}}$ <chem>CC(=O)c1ccc(C(=O)O)cc1</chem> $\xrightarrow[\text{活化剂}]{\text{O}_2, \text{催化剂}}$ <chem>OC(=O)c1ccc(C(=O)O)cc1</chem> $\xrightarrow{\text{酯化, CH}_3\text{OH}}$ <chem>COOCc1ccc(C(=O)OC)cc1</chem> (D. M. T.)	由美国加利福尼亚公司研究, 美国奥勒尼特公司工业化生产。	1. 对苯二甲酸得率高、纯度高; 2. 反应条件苛刻, 设备费用高; 3. 需大量副原料。