



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

化学纤维成型工艺学

Processing Technology of Chemical Fibers

● 祖立武 主编

哈尔滨工业大学出版社

“十二五”国家重点图书规划项目
材料科学研究与工程技术系列

化学纤维成型工艺学

祖立武 主编

哈尔滨工业大学出版社

内容简介

本书系统地介绍了化学纤维生产工艺的基本知识及化学纤维成型原理。本书共 10 章:第 1、2、3 章主要阐述了用熔体纺丝方法生产的纤维工艺,如涤纶、聚酰胺纤维、丙纶;第 4、5、6 章主要阐述了用溶液纺丝方法生产的纤维工艺,如腈纶、维尼纶、氨纶;第 7、8 章介绍了再生纤维素纤维和主要高性能纤维的生产工艺;第 9、10 章介绍了纤维成型原理及拉伸、热定型原理。本书在编写过程中以突出重点、兼顾最新发展为原则,以适应普通高等学校高分子材料专业学生的特点和教学要求;在语言方面深入浅出、简明扼要,便于使用者理解接受。

本书可作为高分子材料与工程专业的本科教材使用,也适合于纤维加工及相关专业学生使用,并可供从事化学纤维生产、研究开发和应用的工程技术人员参考。

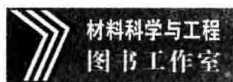
图书在版编目(CIP)数据

化学纤维成型工艺学/祖立武主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2014. 8

ISBN 978 - 7 - 5603 - 4583 - 3

I. ①化… II. ①祖… III. ①合成纤维-成型-工艺学-高等学校-教材 IV. ①TQ342

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 187999 号



责任编辑 刘 瑶

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 24.25 字数 571 千字

版 次 2014 年 9 月第 1 版 2014 年 9 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5603 - 4583 - 3

定 价 48.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

21 世纪化学纤维工业在国民生产中仍是占主要地位的基础工业。化学纤维不仅满足和丰富了人们生活所必需的纤维材料,而且成为经济建设中其他领域不可缺少的重要材料。随着高分子材料、生物工程、微电子等高新技术飞速发展,极大地推动了化纤、纺织等传统产业的技术进步。世界化纤工业已全面进入以高新技术、高新产品为核心,以信息工程和知识经济为基础,竞争更为激烈的新阶段。因此系统学习和掌握化学纤维的基本生产工艺、加工原理及设备 etc 知识是非常重要的。

本书系统地介绍了化学纤维生产工艺的基本知识及化学纤维成型原理。本书共 10 章:第 1、2、3 章主要阐述了用熔体纺丝方法生产的纤维工艺,如涤纶、聚酰胺纤维、丙纶;第 4、5、6 章主要阐述了用溶液纺丝方法生产的纤维工艺,如腈纶、维尼纶、氨纶;第 7、8 章介绍了再生纤维素纤维和主要高性能纤维的生产工艺;第 9、10 章介绍了纤维成型原理及拉伸、热定型原理。本书在编写过程中以突出重点、兼顾最新发展为原则,以适应普通高等学校高分子材料专业学生的特点和教学要求;在语言方面深入浅出、简明扼要,便于使用者理解接受。

本书具体分工如下:绪论及第 1、2、3、6、7、8 章由齐齐哈尔大学祖立武编写;第 4、5 章由齐齐哈尔大学王雅珍编写;第 9、10 章由齐齐哈尔大学娄春华编写。全书由祖立武统稿。

本书在编写过程中参考了大量国内外文献资料和专著,限于篇幅只列出了主要参考文献。

由于编者水平所限,难免有错漏和不足之处,衷心希望广大读者批评指正。

编 者

2014 年 5 月

目 录

第0章 绪论	1
0.1 纤维的基本概念与分类	1
0.2 化学纤维的生产方法概述	5
0.3 化学纤维的主要品质指标	11
0.4 化学纤维发展概述	24
第1章 聚酯纤维	26
1.1 聚酯纤维原料	26
1.2 聚酯切片的干燥	36
1.3 纺丝熔体的制备及输送	45
1.4 纺丝成型设备及工艺参数	49
1.5 聚酯长丝的纺丝	59
1.6 聚酯长丝的后加工	68
1.7 涤纶短纤维纺丝及后加工	83
1.8 涤纶工业丝	89
1.9 聚酯纤维的性能及应用	96
1.10 聚酯纤维的改性和新型聚酯纤维	97
第2章 聚酰胺纤维的制造	106
2.1 聚酰胺原料的制备	106
2.2 切片干燥	111
2.3 聚酰胺纺丝成型	113
2.4 聚酰胺纤维的后加工	122
2.5 聚酰胺纤维的性能及应用	126
2.6 聚酰胺纤维的改性	129
第3章 聚丙烯纤维	131
3.1 聚丙烯纤维原料	131
3.2 聚丙烯纤维的成型加工	135
3.3 非织造布生产	146
3.4 聚丙烯纤维的性能和用途	156
3.5 聚丙烯纤维的改性与新品种	159
第4章 聚丙烯腈纤维	162
4.1 聚丙烯腈纤维原料	162
4.2 聚丙烯腈纺丝原液的制备	167
4.3 聚丙烯腈纤维的湿法成型	171
4.4 聚丙烯腈纤维的干法纺丝	177

4.5	聚丙烯腈的干喷湿法纺丝及其他纺丝方法	182
4.6	聚丙烯腈纤维的后加工	186
4.7	溶剂回收	193
4.8	聚丙烯腈纤维的应用及改性	196
第5章	聚乙烯醇纤维	201
5.1	聚乙烯醇缩醛纤维原料	201
5.2	聚乙烯醇纤维生产工艺	207
5.3	聚乙烯醇纤维后加工及缩醛化	215
5.4	聚乙烯醇纤维的性能与品质指标	222
5.5	聚乙烯醇纤维的改性	223
5.6	聚乙烯醇纤维的应用	227
第6章	聚氨酯弹性纤维	229
6.1	聚氨酯的合成及纤维的结构与性能	229
6.2	聚氨酯弹性纤维的纺丝成型	232
6.3	聚氨酯弹性纤维的用途	236
第7章	黏胶纤维	239
7.1	概述	239
7.2	黏胶纤维原料	242
7.3	纺丝原液(黏胶)的制备	247
7.4	黏胶纤维的成型	268
7.5	黏胶纤维的后处理	277
7.6	纤维素的新溶剂与高性能黏胶纤维	279
7.7	再生纤维素纤维的性能和用途	284
第8章	高技术纤维	287
8.1	碳纤维	287
8.2	超高相对分子质量聚乙烯纤维	294
第9章	化学纤维成型原理	300
9.1	概述	300
9.2	熔体纺丝	306
9.3	湿法纺丝	325
9.4	干法纺丝	342
第10章	化学纤维后加工原理	347
10.1	拉伸原理	347
10.2	热定型原理	366
	参考文献	380

第0章 绪 论

0.1 纤维的基本概念与分类

纤维(Fibre)是一种柔软而细长的物质,其长度与直径之比至少为10:1,其截面积小于 0.05 mm^2 。对于供纺织用的纤维,其长度与直径之比一般大于1000:1。在纺织纤维中,一类是天然纤维(Natural fiber),如棉、麻、羊毛、蚕丝等;另一类为化学纤维(Chemical fiber)。化学纤维是指用天然或合成的高聚物为原料,经过化学方法和机械加工制成的纤维。化学纤维的问世使纺织工业出现了突飞猛进的发展,经过100多年的历程,今天的化学纤维无论是产量、品种,还是性能与使用领域都已超过了天然纤维,而且化学纤维生产的新技术、新设备、新工艺、新材料、新品种、新性能不断涌现,呈现出蓬勃发展的趋势。

0.1.1 化学纤维的分类

化学纤维的种类繁多,分类方法也有很多种,根据原料来源、形态结构、制造方法、单根纤维内的组成和纤维性能差别等分类如下。

1. 按原料来源分类

按化学纤维的原料,分为再生纤维(Regenerated fibre)和合成纤维(Synthetic fibres)两大类。

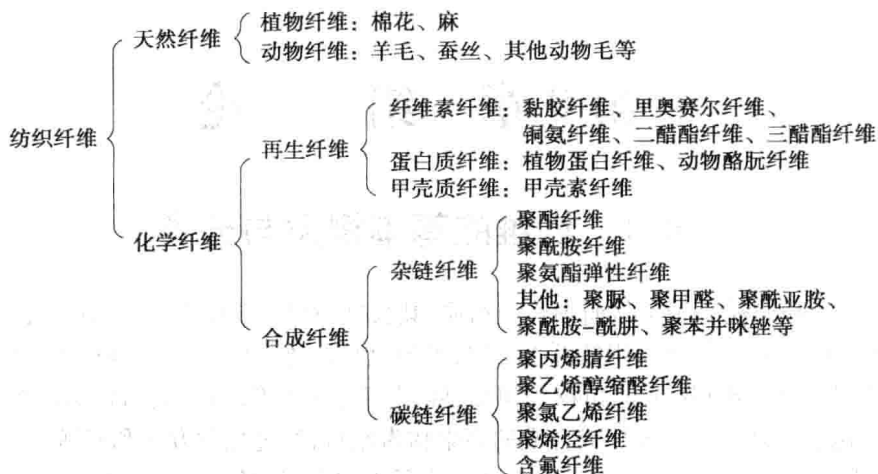
(1) 再生纤维

再生纤维也称人造纤维,是利用天然聚合物或失去纺织加工价值的纤维原料经过一系列化学处理和机械加工而制得的纤维。其纤维的化学组成与原高聚物基本相同,包括再生纤维素纤维(Regenerated cellulose fibre)(如黏胶纤维、铜氨纤维等)、再生蛋白质纤维(Regenerated protein fibre)(如大豆蛋白纤维、花生蛋白纤维等)、再生无机纤维(如玻璃纤维、金属纤维等)和再生有机纤维(如甲壳素纤维、海藻胶纤维等)。

(2) 合成纤维

合成纤维是以石油、煤、石灰石、天然气、食盐、空气、水以及某些农副产品等天然的低分子化合物作原料,经化学合成和加工制得的纤维。常见的合成纤维有七大类品种:聚酯纤维(涤纶)、聚酰胺纤维(锦纶)、聚丙烯腈纤维(腈纶)、聚乙烯醇缩甲醛纤维(维纶)、聚丙烯纤维(丙纶)、聚氯乙烯纤维(氯纶)和聚氨酯弹性纤维(氨纶)等。图0.1列出纺织纤维的分类及其品种。

表 0.1 纺织纤维的分类



2. 按形态结构分类

按照化学纤维的形态结构特征,通常分为长丝(Continuous filament)和短纤维(Staple fibre)两大类。

(1) 长丝

在化学纤维制造过程中,纺丝流体(熔体或溶液)经纺丝成形和后加工后,得到的长度以千米计的纤维称为化学纤维长丝,简称化纤长丝。化纤长丝可分为单丝(Monofil)、复丝(Multifilaments)、捻丝、复捻丝、帘线丝和变形丝(Textured filament)。

单丝:长度很长的连续单根纤维。

复丝:两根或两根以上的单丝并合在一起组成的丝条。化学纤维的复丝一般由8~100根以下单纤维组成。

捻丝:复丝加捻成为捻丝。

复捻丝:两根或两根以上的捻丝再合并加捻就成为复捻丝。

帘线丝:由100多根到几百根单纤维组成,用于制造轮胎帘子布的丝条。

变形丝:化学纤维原丝经过变形加工使之具有卷曲、螺旋、环圈等外观特性而呈现蓬松性、伸缩性的长丝。

(2) 短纤维

化学纤维的产品被切断成几厘米至十几厘米的长度,这种长度的纤维称为短纤维。根据切断长度的不同,短纤维可分成棉型(Cotton type fibre)、毛型(Wool type fibre)和中长型短纤维(Mid fibre)。

棉型纤维的长度为30~40 mm,线密度为1.67 dtex左右,纤维较细,类似棉花;毛型纤维的长度为70~150 mm,线密度为3.3~7.7 dtex,纤维较粗,类似羊毛;中长型短纤维的长度为51~65 mm,线密度为2.2~3.3 dtex,介于棉型和毛型之间。

3. 按纤维制造方法分类

化学纤维按基本的制造方法不同,可分为两类,即熔体纺丝纤维(Melt spinning)和溶液纺丝纤维(包括干法纺丝纤维(Dry spinning)和湿法纺丝纤维(Wet spinning))。

熔体纺丝是高分子熔体从喷丝孔压出,熔体细流在周围空气(或水)中凝固成丝的方法;干法纺丝是高分子浓溶液从喷丝孔压出,形成细流,在热介质中溶剂迅速挥发而凝固成丝的方法;湿法纺丝是高分子浓溶液由喷丝孔压出,在凝固浴中固化成丝的方法。

4. 按单根纤维内的组成分类

按照单根纤维内的组成为单组分纤维和多组分纤维。

由同一种高聚物组成的纤维称单组分纤维,大多数常规纤维为单组分纤维,如涤纶等。

由两种或两种以上高聚物组成的纤维称为多组分纤维,如腈纶等。若各组分沿纤维轴向有规则地排列并形成连续的界面的纤维,则称为复合纤维。若各组分随机分散或较均匀混合的纤维,则称为共混纤维。

5. 按纤维性能差别分类

化学纤维按纤维性能差别主要分为三类:差别化纤维(Differential fibre)、功能纤维(Functional fibre)和高性能纤维(High-performance fibre)。

(1) 差别化纤维

差别化纤维指经过化学或物理变化而不同于常规纤维的化学纤维。如异形纤维、复合纤维、超细纤维、易染纤维、阻燃纤维、亲水性合成纤维、着色纤维和抗起球纤维等。

(2) 功能纤维

功能纤维指在纤维现有的性能之外,再同时附加上某些特殊功能的纤维。如导电纤维、光导纤维、离子交换纤维、含陶瓷粒子纤维、调温保温纤维、防辐射纤维、生物活性纤维、生物降解性纤维、可产生负离子纤维和抗菌除臭纤维等。

(3) 高性能纤维

高性能纤维指强度为 17.7 cN/dtex ,模量为 441.5 cN/dtex 以上的特种纤维。如碳纤维、芳香族聚酰胺纤维、聚苯并咪唑纤维、聚苯硫醚纤维及超高相对分子质量聚乙烯纤维等。

0.1.2 化学纤维的命名

人造纤维的短纤维一律称为“纤”(如黏纤、富纤等),合成纤维的短纤维一律称为“纶”(如锦纶、涤纶等)。如果是长纤维,就在名称末尾加“丝”或“长丝”(如黏胶丝、涤纶丝、腈纶长丝等)。

0.1.3 化学纤维的主要品种

目前世界上生产的化学纤维品种繁多,据统计有几十种,一些新品种还在陆续问世。主要产品见表0.2。

表 0.2 化学纤维主要品种

学名及英文名		分子结构	中国商品名	代号
再生纤维素纤维	viscose	$\text{[-C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{]}_n$	黏胶纤维	
聚酯系	聚对苯二甲酸乙二酯纤维 (polyester)	$\text{[-OC-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-COO(CH}_2\text{)}_2\text{CO]}_n$	涤纶	PET
脂肪族聚酰胺系	聚酰胺 6 纤维 (nylon 6)	$\text{[-HN(CH}_2\text{)}_5\text{CO]}_n$	锦纶 6	PA6
	聚酰胺 66 纤维 (nylon 66)	$\text{[-HN(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO(CH}_2\text{)}_4\text{CO]}_n$	锦纶 66	PA66
聚丙烯腈系	聚丙烯腈纤维 (acrylic)	$\text{[-CH}_2\text{-}\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\text{]}_n$	腈纶	PAN
聚乙烯醇系	聚乙烯醇缩甲醛纤维 (vinylon)	$\text{[-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH]}_n$	维纶	PVA
聚烯烃系	聚丙烯纤维 (propylene)	$\text{[-CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}\text{]}_n$	丙纶	PP
	超高相对分子质量聚乙烯纤维	$\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n$	乙纶	UHMWPE
含氯纤维	聚氯乙烯纤维 (chlorofibre)	$\text{[-CH}_2\text{-}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{]}_n$	氯纶	PVC
聚氨酯系	聚氨基甲酸酯纤维 (spandex)	[-HNCOOR]_n	氨纶	PU
芳香族聚酰胺系	聚间苯二甲酰间苯二胺 (Nomex)	$\text{[-HN-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-NH-CO-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-CO]}_n$	芳纶 1313	PMIA
	聚对苯二甲酰对苯二胺 (Kevlar)	$\text{[-HN-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-NH-CO-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-CO]}_n$	芳纶 1414	PPTA

0.2 化学纤维的生产方法概述

化学纤维的制造可概括为以下四个工序：

①原料制备。高分子化合物的合成(聚合)或天然高分子化合物的化学、物理处理和机械加工。

②纺丝熔体或纺丝溶液的制备。

③化学纤维的纺丝成型。

④化学纤维的后加工。

0.2.1 原料制备

1. 成纤聚合物的基本性质

用于化学纤维生产的高分子化合物称为成纤聚合物(Fibre-forming polymer)。成纤聚合物分两大类：一类为天然高分子化合物,用于生产人造纤维;另一类为合成高分子化合物,用于生产合成纤维。作为化学纤维的生产原料,成纤聚合物的性质不仅在一定程度上决定了纤维的性质,而且对纺丝、后加工工艺有重要影响。对成纤聚合物的一般要求如下：

①作为成纤聚合物必须是线型的、能伸直的分子,支链尽可能少,没有庞大的侧基。

②高聚物分子之间有适当的相互作用力,或具有一定规律性的化学结构和空间结构。

③高聚物应具有适当高的平均相对分子质量和较窄的相对分子质量分布。

④高聚物应具有一定的热稳定性,其熔点或软化点应比允许使用温度高得多。

2. 原料的制备

化学纤维一般是高分子聚合物,此成纤聚合物可直接取自于自然界,也可由自然界的低分子化合物经化学聚合而成。再生纤维由天然高分子聚合物经化学加工制造而成,其原料制备过程是将天然高分子化合物经一系列的化学处理和机械加工,再提纯去除杂质。例如,黏胶纤维的基本原料是浆粕(纤维素),它是交棉短绒或木材等富含纤维素的物质经备料、蒸煮、精选、脱水、烘干等一系列工序制备而成。甲壳素的基本原料是虾蟹壳富含甲壳素的物质。

合成纤维则以石油、煤、天然气及一些农副产品等低分子为原料制成单体后,经过化学聚合成具有一定官能团、一定平均相对分子质量和相对分子质量分布的线型聚合物,然后再制成纤维。由于其聚合方法和聚合物的性质不同,合成的聚合物可能是熔体状态或溶液状态。

0.2.2 纺丝熔体或溶液的制备

将成纤聚合物加工成纤维,首先要制备纺丝液。纺丝液的制备有熔体法和溶液法两种,分别对应纺丝熔体和纺丝溶液。表0.3列出了几种主要成纤聚合物的热分解温度和熔点。

表 0.3 几种主要成纤聚合物的热分解温度和熔点

聚合物	热分解温度 /°C	熔点/°C	聚合物	热分解温度 /°C	熔点/°C
聚乙烯	350 ~ 400	138	聚己内酰胺	300 ~ 350	215
等规聚丙烯	350 ~ 380	176	聚对苯二甲酸乙二酯	300 ~ 350	265
聚丙烯腈	200 ~ 250	320	纤维素	180 ~ 220	—
聚氯乙烯	150 ~ 200	170 ~ 220	醋酸纤维素	200 ~ 230	—
聚乙烯醇	200 ~ 220	225 ~ 230			

1. 纺丝熔体的制备

凡高聚物的熔点低于其分解温度的,多采用将高聚物熔融成流动的熔体(纺丝熔体)的方法进行纺丝(如涤纶、锦纶、丙纶等)。

熔体纺丝法用于工业生产有两种实施方法:一是熔体直接纺丝,是将聚合的熔体直接输送到纺丝组件进行纺丝,也可以将聚合的熔体经铸带、切粒制成切片。与切片纺丝相比,熔体直接纺丝法省去了铸带、切粒、切片干燥及再熔融等工序,可大大简化生产流程,减小车间面积,节省投资,有利于提高劳动生产率和降低成本。

另一种是切片纺丝,切片经过干燥,通过螺杆挤出机挤出熔融形成纺丝熔体。切片纺丝法灵活性强,停车开车方便,而且纺丝前对切片质量的选择余地较大,可以调换。但工序较多,投资费用较大,劳动生产率较低,成本较高。目前,对于生产产品质量要求较高的帘子线及不具备聚合生产能力的企业,大多采用切片纺丝法。

应该指出的是,熔体直接纺丝法是发展方向,国外大多数均采用此方法,我国在 20 世纪 90 年代末和 21 世纪初已经建成多家大规模的涤纶熔体直接纺丝路线设备。

2. 纺丝溶液的制备

凡高聚物的熔点高于其分解温度或无熔点的,多采用将高聚物溶解成流动的液体(纺丝溶液)的方法进行纺丝(如腈纶、黏胶纤维等)。

采用溶液纺丝法时,纺丝溶液的制备有两种方法:一是直接利用聚合后得到的聚合物溶液作为纺丝原液,称为一步法;二是将聚合物溶液先制成颗粒状或粉末状的成纤聚合物,然后再溶解,以获得纺丝液,称为二步法。现只有聚丙烯腈纤维既可用一步法,又可用二步法。

采用一步法省去了聚合物的分离、干燥、溶解等工序,可以简化工艺流程,连续化程度高,易实现高度自动化,基建投资较少;但工艺管理要求严格,纺丝与聚合工序间故障相互影响,生产弹性较差。反应中产生不合格的聚合物不易分离出来,而且溶剂、单体带入的以及反应中产生的杂质均为纺丝溶液的组成部分,对纺丝过程和纤维质量不利。

采用二步法时,需要选择合适的溶剂将成纤聚合物溶解,所得的溶液在送去纺丝之前还要经过混合、过滤和脱泡等工序,这些工序总称为纺前准备。

0.2.3 化学纤维的纺丝成型

将纺丝熔体或溶液,用纺丝泵(或称计量泵)连续、定量而均匀地从喷丝头的喷丝孔中压出,呈液体细丝状,再在适当介质中固化成细丝,这一过程称为纺丝,这是化学纤维生

产的核心工序。

常用的纺丝方法根据纺丝流体制备的方法和液体细丝固化的方法不同,分为熔体纺丝和溶液纺丝两类。

1. 熔体纺丝

熔体纺丝是将成纤聚合物熔体经纺丝喷丝头流出熔体细流、在周围空气(或水)中冷却凝固成型的方法,如图 0.1 所示。如涤纶、锦纶、丙纶等采用熔体纺丝方法制得。此法流程短;纺丝速度快,纺丝速度一般为 1 000 ~ 2 000 m/min,高速纺丝可达 3 000 ~ 6 000 m/min;成本低;喷丝板孔数较少,长丝为 1 ~ 150 孔,短纤维为 300 ~ 800 孔,高的可达 1 000 ~ 4 000 孔,甚至更多。若用常规圆形喷丝孔,则纺得的纤维截面大多为圆形;采用异形喷丝孔,则纺得的纤维截面为异形。该法适用于能熔化、易流动、不易分解的高聚物。

2. 溶液纺丝

溶液纺丝分为湿法纺丝和干法纺丝。

湿法纺丝是将高聚物在溶剂(无机、有机)中配成纺丝溶液后经纺丝泵计量再经喷丝孔挤出细流,在凝固浴中凝固成型的方法,如图 0.2 所示。腈纶、维纶、黏胶纤维等可以采用湿法纺丝方法制得。此法喷丝板孔数较多,一般为 4 000 ~ 20 000 孔,高的可达 50 000 孔以上。但纺丝速度低,为 50 ~ 100 m/min。由于液体凝固剂的固化作用,虽然仍是常规圆形喷丝孔,但纤维截面大多不呈圆形,且有较明显的皮芯结构。该法适用于不耐热、不易熔化,但能溶于某一种溶剂中的高聚物。

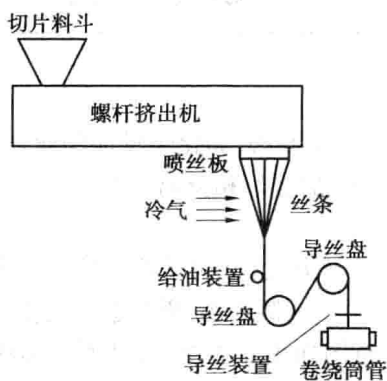


图 0.1 熔体纺丝示意图

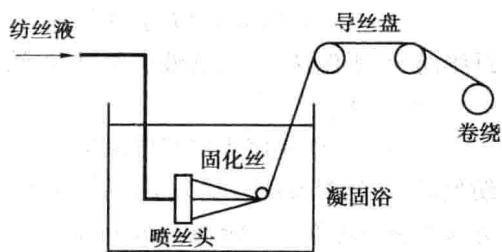


图 0.2 湿法纺丝示意图

干法纺丝是将纺丝溶液经喷丝孔流出细流,溶剂被加热介质(空气或氮气)挥发带走的同时,使得高聚物凝固成丝的方法(图 0.3)。腈纶、维纶、氯纶、氨纶、醋酯纤维等可以采用干法纺丝。干法纺丝要求采用易挥发的溶剂溶解高聚物。此法纺丝速度较高,为 200 ~ 500 m/min,高的可达 1 000 ~ 1 500 m/min。但由于受溶剂挥发速度的限制,干法纺丝速度还是比熔体纺丝速度低,而且还需要溶剂回收等工序,故辅助设备比熔体纺丝多,成本高。干法纺丝成品质量好,但喷丝孔数较少,一般为 300 ~ 600 孔。表 0.4 列出了三种纺丝成型法的特征。

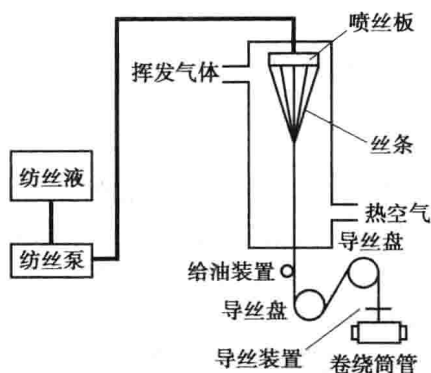


图 0.3 干法纺丝示意图

表 0.4 三种基本纺丝成型法的特征

纺丝方法 特征	熔体纺丝	干法纺丝	湿法纺丝
纺丝液状态	熔体	溶液	溶液或乳液
纺丝液的质量分数/%	100	18 ~ 45	12 ~ 16
纺丝液黏度/(Pa · s)	100 ~ 1 000	$2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-2}$	$2 \sim 2 \times 10^2$
喷丝孔直径/mm	0.2 ~ 0.8	0.03 ~ 0.2	0.07 ~ 0.1
凝固介质	冷却空气, 不回收	热空气或氮气, 再生	凝固浴, 回收、再生
凝固机理	冷却	溶剂挥发	脱溶剂(或伴有化学反应)

3. 新型纺丝方法

在上述三种经典纺丝方法的基础上,发展出了新型纺丝方法,如化学反应纺丝、复合纤维纺丝、干湿法纺丝、乳液纺丝、悬浮纺丝、冻胶纺丝、液晶纺丝、相分离纺丝等。

(1) 干湿法纺丝

干湿法纺丝是将干法与湿法结合起来的一种溶液纺丝方法,又称干喷湿纺。干湿法纺丝时,纺丝溶液从喷丝头压出后,先经过一段时间,然后进入凝固浴,因此也有人把这种方法称为气隙纺丝(Air gap spinning)。干湿法纺丝示意图如图 0.4 所示,从凝固浴中导出的初生纤维的后处理过程与普通湿法纺丝相同。

干湿法纺丝与传统湿法纺丝有显著的区别。

①干湿法纺丝不会发生纺丝溶液冻结的问题,因此可采用比湿法纺丝低得多的凝固浴温度。

②干湿法纺丝时,纺丝溶液挤出喷丝孔后先通过一段空气层,导致喷丝头至丝条固化点之间的距离增大,因此拉伸区长度可达 5 ~ 100 mm,远远超过液流胀大区的长度。在这样长的距离内发生的液流轴向形变,其

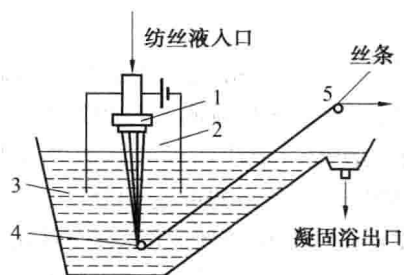


图 0.4 干湿法纺丝示意图

1—喷丝头;2—空气;3—凝固浴;4,5—导丝辊

速度梯度不大,形成的纤维能在空气层中经受显著的喷丝头拉伸,而液流胀大区却没有很大的形变,这就可以大大提高纺丝速度。而湿法纺丝喷丝头拉伸在很短的区域内发生,这样就导致产生很大的拉伸速度,而且特别不利的是导致液流胀大区发生强烈的形变,使黏弹性的液体受到过大的张力,并在较小的喷丝头拉伸下就发生断裂。因而在湿法纺丝时,要借增大喷丝头拉伸而提高纺丝速度是有限制的。因此,通常干湿法纺丝的速度可比湿法纺丝高5~10倍。

另外,干湿法纺丝可以采用直径较大的喷丝孔(0.15~0.3 mm)和黏度较大的纺丝溶液。湿法纺丝溶液的黏度一般为20~50 Pa·s,而干湿法纺丝溶液的黏度为50~100 Pa·s,甚至可以达200 Pa·s或更高。因此,干湿法纺丝的生产率比湿法纺丝有很大的提高。

目前,干湿法纺丝已在聚丙烯腈长丝和Lyocell纤维的生产中得到了实际应用。聚丙烯腈长丝的纺丝速度达到40~150 m/min。下面提到的冻胶纺丝和液晶纺丝也采用了干湿法纺丝工艺。

(2) 冻胶纺丝

冻胶纺丝也称凝胶纺丝,是一种通过冻胶态中间物质制得高强度纤维的新型纺丝方法。冻胶纺丝的所有技术要点都是为了减少宏观和微观的缺陷,使结晶结构接近理想的纤维,使分子链几乎完全沿纤维轴取向。因此,冻胶纺丝的原料使用超高相对分子质量的聚合物,以减少链末端造成的缺陷,从而提高纤维的强度。但由于纺丝溶液的流动性、可纺性和初生纤维的最大拉伸比随相对分子质量和纺丝溶液浓度的增大而下降,因此超高相对分子质量聚合物的冻胶纺丝通常采用半稀溶液。

冻胶纺丝原液中,聚合物质量分数虽然只有百分之几,但由于超高相对分子质量聚合物的大分子间易产生相互缠结,因此纺丝原液具有很高的黏度。如何使大分子链解缠,是该技术的要点之一。另外,纺丝原液必须尽可能的均匀,因为任何不均匀都将成为最终纤维中的缺陷,降低纤维的力学性能。解决这个问题的各种溶解方法已有报道,目前主要通过螺杆挤压机将纺丝原液进行机械解缠和提高纺丝原液温度等措施来降低大分子的缠结。

冻胶纺丝的关键技术之一是将喷丝头出来的丝束引入到低温凝固浴中,以保持大分子的解缠状态。为抑制挤出细流与凝固浴间发生双扩散,提高纤维的均匀性,凝固浴的浓度一般很高。挤出细流在低温、高浓度的凝固浴中发生热交换而被迅速冻结而发生结晶,同时使双扩散受到抑制,从而得到含大量溶剂的力学性能较稳定的冻胶体。该冻胶体经过超倍拉伸后,大分子高度取向,并促进应力诱导结晶,从而成为高强高模纤维。

冻胶纺丝通常使喷丝孔挤出的热原液细流在冷的凝固浴内冻结。但如果采用普通的湿法纺丝,由于凝固浴温度很低,纺丝原液会被冻结于喷丝孔内,从而不能顺利纺丝。因此,冻胶纺丝通常采用干湿法纺丝工艺,使挤出细流先通过气隙然后进入凝固浴。因此与普通的干湿法纺丝的区别,不在于纺丝工艺,而是在于挤出细流在凝固浴中的状态不同。高强高模聚乙烯纤维的冻胶纺丝已经实现工业化生产,目前有商品名Dyneema和Spectra等高强高模聚乙烯纤维在生产。超高相对分子质量聚丙烯腈和聚乙烯醇等的冻胶纺丝已开发成功。

(3) 液晶纺丝

液晶纺丝是制得高强度纤维的另一种新型纺丝方法,具有刚性分子结构的聚合物在适当的溶液浓度和温度下,可以形成各向异性溶液或熔体。在纤维制造过程中,各向异性溶液或熔体的液晶区在剪切和拉伸流动下易于取向,同时各向异性聚合物在冷却过程中会发生相变形成高结晶性的固体。从而可以得到高取向度和高结晶度的高强纤维。

溶致性聚合物的液晶纺丝通常采用干湿法纺丝工艺。图 0.5 为干湿法纺丝中聚合物分子取向机理示意图。各向异性溶液从喷丝头的细孔挤出时,由于细孔中的剪切,液晶区在流动的方向取向。因溶液的黏弹性,细孔出口处液晶区的取向略有些散乱。然而这种散乱在空气间隔层随纺丝张力引起的长丝变细而迅速恢复正常,变细的长丝保持高取向分子结构被凝固,从而形成高结晶高取向性的纤维结构。

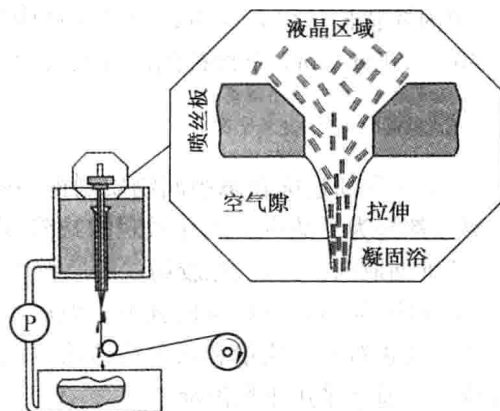


图 0.5 干湿法纺丝中聚合物分子取向机理示意图

热致性聚合物的液晶纺丝可采用熔融纺丝工艺。聚合物用乙醇、丙酮、水等溶剂洗净,然后从喷丝头的细孔中熔融挤出形成纤维。利用这种传统的技术,热致性聚合物可在 $90 \sim 180 \text{ m/min}$ 速度下纺丝。为了避免挤出过程中聚合物的老化,必须使挤出温度维持在聚合物的分解温度以下。熔融温度为 $275 \sim 375 \text{ }^\circ\text{C}$,热分解温度为 $350 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 的热致性聚合物可进行稳定的纺丝。未经处理的热致性聚合物纤维要提高物理性能,通常要在高温下进行热处理。

考虑到热致性聚合物的熔融温度高、熔融黏度大,此外,为了使添加剂在纤维中充分分散,热致性聚合物的液晶纺丝也可采用溶液纺丝工艺。

芳香族聚酰胺的液晶纺丝已经实现工业化生产,其中美国杜邦公司的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维在 1972 年以 Kevlar 的商品名问世。热致性液晶高分子中最重要的一类是芳香族共聚酯,芳香族共聚酯 Vectran 纤维也已在 1986 年开发成功。

0.2.4 化学纤维的后加工

纺丝流体从喷丝孔中喷出刚固化的丝称为初生纤维。初生纤维虽已成丝状,但其结构还不完善,物理机械性能较差,如伸长大,强度低,尺寸稳定性差,沸水收缩率很高,纤维硬而脆,没有使用价值,还不能直接用于纺织加工。为了完善纤维的结构和性能,得到性能优良的纺织用纤维,必须经过一系列的后加工。后加工随化纤品种、纺丝方法和产品要

求而异,其中主要的工序是拉伸和热定型。

1. 拉伸

拉伸的目的是使纤维的断裂强度提高,断裂伸长率降低,耐磨性和对各种不同形变的耐疲劳强度提高。拉伸的方式有多种,按拉伸次数分为一道拉伸和多道拉伸;按拉伸介质分为干拉伸、蒸汽拉伸和湿拉伸,拉伸介质分别是空气、水蒸气和冰浴、油浴或其他溶液;按拉伸温度又可分为冷拉伸和热拉伸。总拉伸倍数是各道拉伸倍数的乘积,一般熔纺纤维的总拉伸倍数为3.0~7.0倍;湿纺纤维可达8~12倍;生产高强度纤维时,拉伸倍数更高,甚至达数十倍。

2. 热定型

热定型的目的是消除纤维的内应力,提高纤维的尺寸稳定性,并且进一步改善其物理-机械性能。热定型可以在张力下进行,也可以在无张力下进行,前者称为紧张热定型,后者称为松弛热定型。热定型的方式和工艺条件不同,所得纤维的结构和性能也不同。

在化学纤维生产中,无论是纺丝还是后加工都需要上油。上油的目的是提高纤维的平滑性、柔软性和抱合力,减小摩擦和静电的产生,改善化学纤维的纺织加工性能。上油的形式有油槽或油辊上油及油嘴喷油。不同品种和规格的纤维需采用不同的专用油剂。

除上述工序外,在用溶液纺丝法生产纤维和用直接纺丝法生产聚酰胺纤维的后处理过程中,都要有水洗工序,以除去附着在纤维上的凝固剂和溶剂,或混在纤维中的单体和低聚物。在黏胶纤维的后处理工序中,还需设脱硫、漂白和酸洗工序。生产短纤维时,需要进行卷曲和切断;生产长丝时,需要进行加捻和络筒。加捻的目的是使复丝中各根单纤维紧密地抱合,避免在纺织加工时发生断头或紊乱现象,并使纤维的断裂强度提高。络筒是将丝筒或丝饼退绕至锥形纸管上,形成双斜面主塔型筒子,以便运输和纺织加工。生产弹力丝时,需进行变形加工。生产网络丝时,在长丝后加工设备上加装网络喷嘴,经喷射气流的作用,单丝互相缠结而呈周期性网络点。网络加工既可改进合纤长丝的极光效应和蜡状岛,又可提高其纺织加工性能,免去上浆、退浆,代替加捻或并捻。为了赋予纤维某些特殊性能,还可在后加工过程中进行某些特殊处理,如提高纤维的抗皱性、耐热水性、阻燃性等。

随着合成纤维生产技术的发展,纺丝和后加工技术已从间歇式的多道工序发展为连续、高速一步法的联合工艺,如聚酯全拉伸丝可在纺丝-牵伸联合机上生产,而利用超高速纺丝(纺速达5 500 m/min以上)生产的全取向丝,不需进行后加工,便可直接用作纺织原料。

0.3 化学纤维的主要品质指标

纤维的品质是指对纤维制品的使用价值有决定意义的许多指标的总体而言。反映纤维品质的主要指标有物理性能指标,包括纤维的长度、细度、密度、光泽、吸湿性、热性能、电性能等;机械性能指标,包括断裂强度、断裂伸长、初始模量、回弹性、耐多次变形性等;稳定性能指标,包括对高温和低温的稳定性、对光-大气的稳定性、对化学试剂的稳定性及对微生物作用的稳定性等;加工性能指标,包括纤维的抱合性、起静电性和染色性等;短