

黄奕秋 编著

腈纶染整工艺

(修订本)

纺织工业出版社

腈纶染整工艺

(修订本)

黄奕秋 编著

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书简要地阐述了聚丙烯腈纤维——腈纶的化学结构及物理化学性能，并比较系统地叙述了国内外腈纶织物、腈纶膨体绒线的染色、整理工艺和相应的机械设备。对于腈纶织物的漂白、印花以及腈纶与羊毛、纤维素纤维等混纺织物的染整工艺也作了介绍。

本书的读者对象为染整专业的技术人员以及纺织院校染整、化纤专业师生。

责任编辑：蔡静渊

腈 纶 染 整 工 艺

(修订本)

黄奕秋 编著

纺织工业出版社出版

(北京东长安街12号)

测绘印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米 1/32 印张：10¹/₃ 字数：237千字

1983年3月 新一版第一次印刷

印数：1—8,000 定价：1.35元

统一书号：15041·1247

前 言

腈纶纤维耐光、耐热、耐酸碱，强度和弹性都比较好，质轻而柔软，外观和手感都近似羊毛。腈纶纯纺及混纺可以制成性能很好的各种衣料织物、绒毯、膨体绒线和各种针织品等。腈纶织物具有较好的弹性和防皱性，易洗快干，保形性好。腈纶膨体绒线和绒毯则具有良好的保暖性、膨松性，能抗霉防蛀，质轻而柔软。腈纶纤维的这些特点为其它化学纤维所不及，加上它的原料来源丰富，很有发展前途。

随着我国石油化工和化学纤维工业的迅速发展，近几年来腈纶纤维的生产增长很快。腈纶纤维的物理化学结构及性能不同于其它化学纤维和天然纤维，因而传统的染整工艺对腈纶纤维不能完全适应。为了适应纺织工业现代化的需要，交流腈纶染整工艺方面的经验，作者在多年国内外有关腈纶纤维染整工艺的科学研究和生产实践的基础上，编写了本书。在写作过程中，得到不少从事印染技术工作和染化料研究工作的同志的热心帮助，谨致谢意。

本书是在一九七六年版的基础上修订的，修订时增加了关于迁移型阳离子染料的结构、性能和染色方法的论述以及间隔染色、分散型阳离子染料染色等内容。原有的章节在内容上也作了更新。由于水平的限制，可能还会有缺点和错误，请读者批评指正。

目 录

第一章 腈纶纤维的类型结构及物理化学性能	(1)
第一节 腈纶纤维的类型及化学结构	(1)
一、腈纶纤维.....	(2)
二、变性腈纶纤维.....	(11)
三、丙烯腈镶嵌及接枝共聚物纤维.....	(12)
四、腈纶复合纤维.....	(13)
第二节 腈纶纤维的物理机械及物理化学性能	(17)
一、腈纶纤维的红外光谱及结构特性.....	(18)
二、比重、强伸度及弹性.....	(21)
三、热性能和耐热性.....	(24)
四、光学性能和耐光性.....	(28)
五、电性能.....	(29)
六、吸水性和水溶胀性.....	(30)
七、霉烂和虫蛀性能.....	(31)
八、纤维的横截面、纤度、微孔结构对性能 的影响.....	(32)
九、化学性能.....	(34)
第三节 腈纶纯纺、混纺纱和织物的类型与性质 ...	(37)
第二章 腈纶纯纺、混纺纱与织物的漂白和 荧光增白	(42)
第一节 腈纶纯纺纱与织物的漂白和荧光增白	(45)
一、化学漂白.....	(45)
二、荧光增白.....	(46)

三、化学漂白与荧光增白同浴处理·····	(49)
第二节 腈纶与羊毛混纺纱及织物的漂白和 荧光增白·····	(50)
一、对混纺成份中羊毛的漂白和荧光增白·····	(50)
二、腈纶增白羊毛化学漂白和荧光增白·····	(51)
第三节 腈纶与纤维素纤维混纺织物的漂白 和荧光增白·····	(52)
第四节 腈纶与涤纶混纺织物的漂白和荧光增白···	(54)
第五节 腈纶纯纺及混纺纱与织物的漂白和 荧光增白机械设备·····	(55)
第三章 腈纶纤维的染色 ·····	(59)
第一节 腈纶染色机械设备·····	(60)
一、腈纶丝束连续染色机·····	(60)
二、散纤维、精梳条和筒子纱染色机·····	(62)
三、腈纶膨体纱染色机·····	(66)
四、腈纶纯纺及混纺织物染色机·····	(73)
第二节 腈纶纤维的染色工艺·····	(81)
一、阳离子染料和碱性染料染色·····	(81)
二、分散性染料染色·····	(183)
三、酸性染料及金属络合染料染色·····	(197)
四、酞菁染料染色·····	(202)
第四章 腈纶混纺织物染色工艺 ·····	(205)
第一节 腈纶与羊毛混纺纱和织物的染色·····	(206)
一、阳离子染料与酸性染料同浴一步法染色·····	(206)
二、阳离子染料与酸性染料同浴两步法染色·····	(222)
三、阳离子染料与中性金属络合染料同浴一 步法染色·····	(224)

四、阳离子染料与酸性金属络合染料同浴	
一步法染色·····	(230)
五、阳离子染料与酸性铬媒染料同浴染色·····	(231)
六、阳离子染料与活性染料同浴染色·····	(232)
第二节 腈纶与纤维素纤维混纺物染色·····	(238)
一、分散性染料与直接染料同浴一步法染色·····	(238)
二、阳离子染料与直接染料同浴染色·····	(238)
三、阳离子染料与活性染料同浴两步法染色	
以及活性阳离子染料染色·····	(241)
四、阳离子染料与还原染料或可溶性还原染料染色·····	(243)
五、酞菁染料染色·····	(244)
第三节 腈纶与涤纶混纺物的染色·····	(245)
第四节 腈纶与锦纶及粘胶纤维的二合一或三合一混纺织物染色·····	(252)
第五章 腈纶纯纺及混纺织物印花 ·····	(255)
第一节 腈纶丝束印花工艺·····	(255)
第二节 腈纶纱线的印花——间隔染色工艺·····	(260)
第三节 腈纶纯纺织物印花·····	(267)
一、纯腈纶织物用分散性染料直接印花和拔白印花·····	(267)
二、纯腈纶织物用阳离子染料直接印花、拔白印花和有色拔染印花·····	(268)
三、纯腈纶织物用还原染料直接印花·····	(271)
四、纯腈纶织物用中性(1:2)金属络合染料直接印花·····	(272)
第四节 腈纶与纤维素纤维混纺织物印花·····	(273)

一、分散性染料与活性染料直接印花·····	(273)
二、阳离子染料与活性染料直接印花·····	(274)
三、阳离子染料与可溶性还原染料直接印花·····	(275)
四、拔白印花和有色拔染印花·····	(276)
第五节 腈纶毛毯的印花·····	(276)
第六章 腈纶纯纺及混纺纱与织物的整理 ·····	(278)
第一节 腈纶纯纺及混纺纱线的整理·····	(279)
一、膨化处理·····	(280)
二、柔软处理·····	(284)
三、脱水及烘干·····	(290)
四、腈纶混纺纱整理·····	(292)
第二节 腈纶针织物的整理·····	(293)
第三节 腈纶机织物的整理·····	(295)
一、烧毛·····	(296)
二、精练或洗呢·····	(297)
三、缩绒·····	(297)
四、湿热定型或煮呢·····	(298)
五、烘干与干热定型·····	(299)
六、树脂整理与柔软处理·····	(300)
七、刷毛、剪毛、起毛·····	(302)
八、汽蒸定型或蒸呢·····	(304)
第四节 腈纶人造毛皮的整理·····	(304)
一、针织人造毛皮的整理·····	(304)
二、机织人造毛皮的整理·····	(306)
第五节 腈纶毛毯的整理·····	(306)
附录 ·····	(308)
附录 I 世界腈纶纤维的名称与组份特性·····	(308)

附录 I	阳离子染料和碱性染料在腈纶纤维上 饱和值的测定方法.....	(312)
附录 II	阳离子和碱性染料在腈纶纤维上相对 亲和力的测定方法.....	(313)
附录 IV	阳离子染料在腈纶纤维上染色配伍值 的测定方法.....	(315)
附录 V	阳离子染料腈纶纤维染料的配伍值.....	(320)
附录 VI	腈纶纤维染色速率的测定方法.....	(325)
附录 VII	腈纶纤维用阳离子染料快速染色的总 浓度值、染料浓度值和染色温度.....	(326)

第一章 腈纶纤维的类型结构 及物理化学性能

第一节 腈纶纤维的类型及 化学结构

聚丙烯腈纤维于一九五〇年开始投入工业化生产。工业化生产初期的纤维是用丙烯腈均聚物溶于二甲基甲酰胺中抽丝制得。丙烯腈均聚物是仅用丙烯腈一种单体聚合而得的高分子化合物。丙烯腈均聚物纤维大分子之间具有很高的致集密度，物理结构紧密，极难染色，结节和环扣强度不好，性脆。由于纤维的性能与应用方面存在这些问题，工业化开始后的头几年发展速度很慢。以后发现丙烯腈与其它乙烯基系单体（ $\text{CH}_2=\text{CXY}$ ）的二元或三元共聚物能够显著改进上述各种性能，纤维的性能与应用方面的问题得到了较好的解决，因此近几年来发展速度较快（图1-1）。现在世界各国所生产的聚丙烯腈纤维，都是丙烯腈与少量其它乙烯基系单体的共聚物纤维。纤维的商品名称很多（附录I），国际上统称为丙烯腈系纤维，我国称为腈纶。

在腈纶（即丙烯腈系纤维）中，丙烯腈单体（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ）在成纤共聚物的长分子链中的重量比不低于85%，其它一种或一种以上的乙烯基系单体（ $\text{CH}_2=\text{CXY}$ ）的重量比不高于15%，这是腈纶纤维在化学组成方面的主要特征。

在丙烯腈共聚物纤维中，由于丙烯腈以外的单体的重量

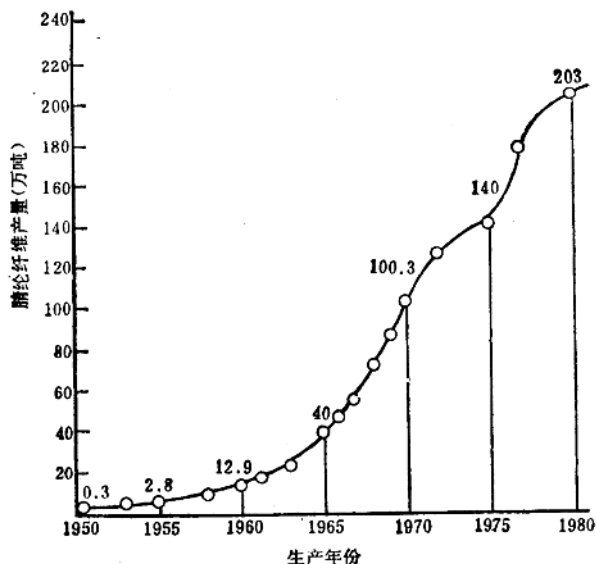


图 1-1 世界腈纶纤维生产发展图

比可能大幅度增加和高分子结构的特殊性以及不同的丙烯腈共聚物可以复合成纤等，在纤维的类型方面尚有：变性腈纶纤维，即变性丙烯腈系纤维；丙烯腈接枝及镶嵌共聚物纤维，即腈合金纤维；腈纶复合纤维等。现分别阐述如下。

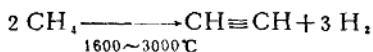
一、腈纶纤维

腈纶即丙烯腈系纤维，它是以丙烯腈为高分子物的基本组份。如前所述，在腈纶纤维中丙烯腈单元在成纤的丙烯腈共聚物长分子链中的重量比不低于85%，事实上许多工业化生产的腈纶纤维都在90%左右，例如国产腈纶的丙烯腈含量为93%。因此丙烯腈是腈纶化学结构的主要成份和制造腈纶

的基本原料，腈纶的制造包括丙烯腈的合成、共聚物的制备和腈纶纤维纺丝、后处理等基本部份。

合成丙烯腈单体的原料丰富，制造方法很多，但在工业上主要采用下述三种。

(一) 乙炔与氢氰酸合成丙烯腈 乙炔可以从天然气甲烷裂解合成，或以煤、石灰和水制取。煤或焦炭与石灰石在电弧高温下熔融生成碳化钙，即电石，电石与水作用得到乙炔。上述两个反应如下：

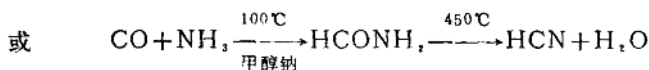
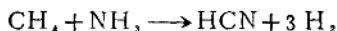


甲烷 乙炔 氢

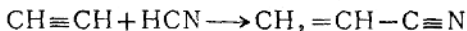


碳化钙 水 乙炔 氢氧化钙

氢氰酸可以从甲烷与氨反应制成，或从炼焦气——一氧化碳与氨反应得到甲酰胺，再使甲酰胺高温分解而得：

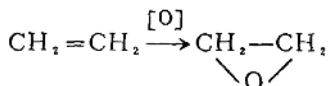


乙炔和氢氰酸在有钾、钠、铜和钴的盐酸盐作为催化剂存在的条件下，于温度85~90℃合成丙烯腈：



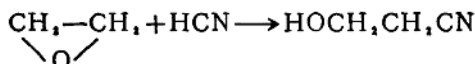
(二) 从乙烯制取丙烯腈 乙烯可以从石油裂解或炼油废气中提取。从乙烯制取丙烯腈分三步进行：

乙烯氧化得到氧化乙烯，即环氧乙烷：

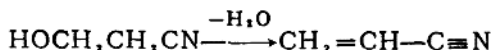


环氧乙烷和氢氰酸于温度50~55℃并有氢氧化钠和二甲基

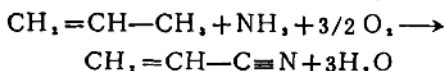
胺存在的情况下，得到氰乙醇：



氰乙醇在有甲酸钙作为催化剂存在的情况下，于温度 190~200℃ 时脱水得到丙烯腈：

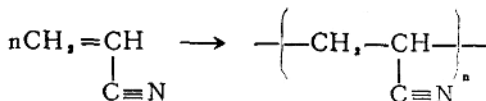


(三) 丙烯氨氧化法制取丙烯腈 丙烯氨氧化法生产丙烯腈是最近出现的新工艺。原料丙烯是从石油裂解或炼油废气中提取。丙烯和氨预热后与氧及蒸汽混合，于温度 400~500℃、压力为 2~3 大气压或常压下反应得到丙烯腈：



丙烯腈从丙烯氨氧化法制取的工艺是目前成本最低、质量较好的方法。产品除丙烯腈外，尚有副产品氢氰酸和乙腈等。

丙烯腈在常压下为无色无臭的液体。比重 0.806，沸点 77.3℃，融点 -83.55℃，折光指数 $n_D^{20}=1.3888$ ，偶极矩 3.88，聚合热 17.3 千卡/克分子。丙烯腈微溶于水，20℃ 时水中丙烯腈的溶解度为 7.4%，用于聚合成纤的丙烯腈纯度为 99%。丙烯腈在紫外光、高能射线以及无机或有机过氧化物、偶氮有机物作为引发剂时，聚合：



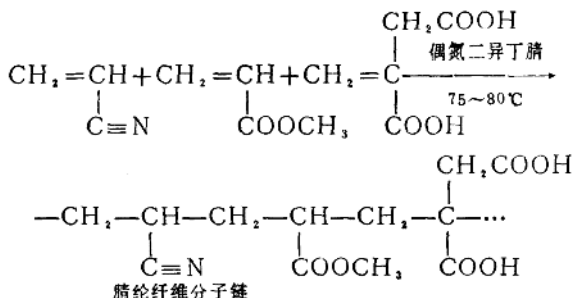
所得的丙烯腈均聚物即聚丙烯腈，为白色粉末状的固体物质，其装载密度为 200~250 克/升，比重为 1.14~1.15 克

/厘米³。式中 n 为聚合度，一般为 750~1500，即分子量为 40000~80000。作为引发剂常用的有：过二硫酸钾-亚硫酸氢钠、过二硫酸铵-亚硫酸氢钠、过氧化苯酰、偶氮二异丁腈、氨基偶氮苯等。由不同的引发剂引发聚合得到的腈纶纤维中将有少量其它的官能团，如磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、羧酸基（ $-\text{COOH}$ ）、氨基（ $-\text{NH}_2$ ）等，因而在染色性能上有差异。

如前所述，仅用丙烯腈一种单体聚合而得的丙烯腈均聚物纤维性脆，难于染色。现在世界各国生产的腈纶都是丙烯腈与少量其它乙烯基系单体的二元或三元共聚物。为了保持腈纶的主要特性，第一单体即丙烯腈在共聚物中的含量不低于85%，第二单体与第三单体的总含量不高于15%。第二单体一般是选用含有酯基的乙烯基系单体，如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯等。这类单体参与共聚物的组成，可以改进纤维的弹性，减少脆性，增加热塑性和纤维的热收缩率，有利于热延伸、切断、直接成条、制造膨体纱等。由于第二单体中酯基的存在，亦有利于成纤后用分散性染料染色。

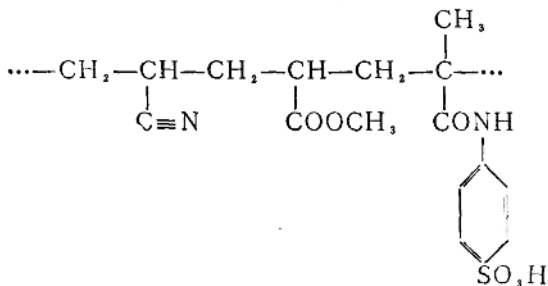
第三单体一般是选用某些可以离子化的乙烯基系单体。根据第三单体所含官能团的性质，又可分为含酸性基团的单体和含碱性基团的单体。含酸性基团的单体，如丙烯酸、甲叉丁二酸、丙烯磺酸、甲基丙烯磺酸、乙烯苯磺酸、对甲基丙烯酰胺苯磺酸等。酸性单体一般是以钠盐形式参与共聚合作用。这类酸性单体可以在共聚物分子链中引进酸性基团，如羧酸基（ $-\text{COOH}$ ）或磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ），可以改进腈纶纤维的亲水性和阳离子或碱性染料的染色性等。

国产腈纶纤维中有一种是由丙烯腈93%、丙烯酸甲酯5.7%、甲叉丁二酸1.3%的三元共聚物制成的。

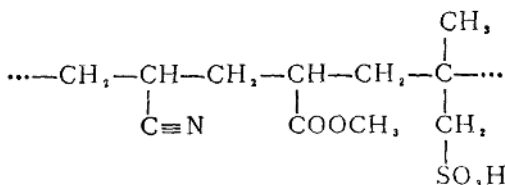


这种腈纶纤维的分子量为7~8万，其分子链结构中三种单体沿分子链的配置是随机的，一般的丙烯腈共聚物都是如此。采用衣康酸（甲叉丁二酸）作为共聚组份的优点是：它引进大分子链的侧基是弱酸性基团，用碱性或阳离子染料染色上染比较和缓，不必加入多量的缓染剂，染色成本较低。衣康酸加入量虽只有1.3%（0.01克分子/100克纤维），但因是双羧基的原故，足以使腈纶纤维染得各种深色。它的缺点是影响纤维在130℃以上的耐热性，对某些阳离子染料染色的日晒牢度有不良影响。如果采用对甲基丙烯酰胺苯磺酸或甲基丙烯磺酸作为第三单体，则所得到的共聚物纤维分子链中便分别引进了相应的链节。

第三单体为对甲基丙烯酰胺苯磺酸时的腈纶分子链是：



第三单体为甲基丙烯磺酸时的腈纶分子链是:

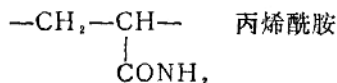


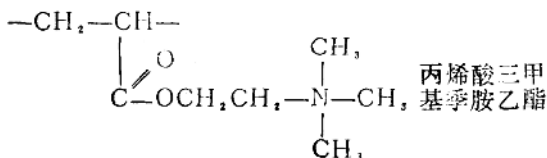
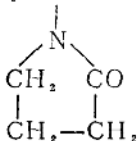
含丙烯腈92~93%，丙烯酸甲酯6~7%，对甲基丙烯酰胺苯磺酸或甲基丙烯磺酸0.6~1.0%的三元共聚物纤维的各种性能均较好。特别是纤维的耐热性好，白度较高。由于分子链中引进了苯磺酸基

($-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_3\text{H}$)或次甲磺酸基

($-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$)作为侧团，而磺酸基是强酸性基团，它们的存在又减弱了相应链段的紧密敛集，故容易染色。用碱性或阳离子染料染色时，上色较快，开始上色的温度也低一些，一般要加入较多的烷基季铵盐型缓染剂以达到匀染，这样染色成本就较高。此外，有些蓝色阳离子染料在这种腈纶纤维上的高温日晒牢度较好，纤维的弹性和刚性较好，在热延伸时易于制得缩率较高的高缩纤维，与正规纤维按40/60的比例混合纺制的膨体纱外观也较丰满，但手感比用衣康酸为第三单体的腈纶膨体纱粗硬，一般要作较强的柔软处理。

如前所述，作为共聚单体也可以用含有碱性基团的乙烯基系单体，如丙烯酰胺、乙烯基氮苯、乙烯基丁内酰胺、丙烯酸三甲基季胺乙酯等，可以在丙烯腈共聚物分子链中形成相应的链节：





分别含有上述共聚成份的腈纶纤维，可以用酸性染料、直接染料和还原染料等染色。在腈纶纤维中，含碱性基团的纤维的产量和品种近几年来增加较多，这类纤维现在统称为酸性染料可染性腈纶，与常规的含酸性基团的腈纶纤维混合纺纱，可以较方便地生产花色绒线和织物。

丙烯腈共聚物不熔融，因此一般只能用丙烯腈共聚物溶液按湿法或干法纺丝。纺丝溶剂有二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、碳酸乙二酯、硫氰酸钠、硝酸、氯化锌等。腈纶干法纺丝用有机溶剂二甲基甲酰胺，喷丝后，由于在加热的气体中溶剂扩散蒸发很快，形成致密、滑爽的表皮层及腰子形截面的纤维，其服用性能较好。干法纺丝多用于生产腈纶长丝。近几年来世界各国发展的腈纶短纤维都用湿法纺丝，所用溶剂多为50%的硫氰酸钠水溶液，纺丝液浓度一般为12~