

尼龙制造工艺

水佑人 余振浩 编

中国财政经济出

維尼綸制造工艺

水佑人 余振浩 编

中国财政经济出版社

內 容 提 要

本書簡明介紹了維尼綸的發展情況及其性能和用途；扼要敘述了維尼綸原料——聚乙烯醇的製造過程；闡明了聚乙烯醇的分子結構和化學反應；着重探討了維尼綸的製造工藝，如紡絲液製備、各種紡絲方法、拉伸、熱處理和縮醛化的工藝條件等；最後還談到了聚乙烯醇的變性纖維和共紡纖維，以及維尼綸的染色問題。

本書主要供化學纖維專業的工程技術人員參考，也可以供院校師生以及科研人員參考。

維 尼 綸 製 造 工 藝

水佑人 余振浩 編

中國財政經濟出版社出版

（北京永安路18號）

北京市書刊出版業營業許可証出字第111號

中國財政經濟出版社印刷廠印刷

新華書店北京發行所發行

各地新華書店經售

850×1168毫米1/32·13印張 333千字

1963年8月第1版

1964年2月北京第2次印刷

印數：1,501~4,000 定價：（10）2.00元

統一書號：15166·131

序 言

维尼纶纖維在化学纖維中是比较年轻的。它虽然还只有十几年的历史，但是由于原料来源丰富，纖維性能良好，用途广阔，所以发展很快，近年来已为许多国家所重视。

遗憾的是，迄今为止，无论国内或国外，在维尼纶制造方面还缺乏完整的专门著述。因此，为了给我国从事化学纖維专业生产、教学和科学研究各方面的人员提供一些关于维尼纶制造方面的知识和资料，我们根据各国特别是日本发表的有关维尼纶及聚乙烯醇的技术文献编写了本书。

在本书中，我们对近年来公开发表的有关各项实验资料作了初步的分析和综合。对某些目前还没有定论甚至相互矛盾的实验结果，也列举出来，作为读者进一步研究时的参考。所引这些实验资料和实验结果，都在各章之末列举出了参考文献，以供读者查阅。

本书共分十一章，由水佑人编写第1～5章和第11章，由余振浩编写第6～10章。

由于我们水平有限，工作经验很少，加上资料不全，特别是资本主义国家公开发表的资料往往很不成熟和完备，因此本书的缺点和错误一定还很多，我们欢迎读者提出意见和批评。

本书在编写过程中，承孙君立总工程师、李志方工程师等热忱给予指导和帮助，脱稿后又承他们作了详细的审阅，提出了宝贵意见，这对本书质量的提高起了很大作用，我们特此致谢。

編 者

1962年12月

目 录

序言	(3)
第一章 维尼纶的发展及其性能和用途	(7)
第一节 维尼纶的发展	(7)
第二节 维尼纶的性能和用途	(9)
第二章 聚乙烯醇的制造	(14)
第一节 乙炔的制造	(15)
第二节 醋酸乙烯的合成	(28)
第三节 醋酸乙烯的聚合	(32)
第四节 聚醋酸乙烯的醇解	(37)
第五节 醋酸、甲醇的回收	(38)
第三章 聚乙烯醇的分子结构	(43)
第一节 平均聚合度	(44)
第二节 聚合度分布	(47)
第三节 残存醋酸基	(51)
第四节 立体构型	(53)
第五节 单体连接方式	(61)
第六节 支化度	(68)
第七节 末端基团	(74)
第八节 聚乙烯醇质量的鉴定方法	(82)
第四章 聚乙烯醇的化学反应	(92)
第一节 分子化合物的形成	(92)
第二节 聚乙烯醇酯化、醚化、缩醛化的基本规律	(97)
第三节 聚乙烯醇的酯化	(103)

第四节	聚乙烯醇的醚化·····	(104)
第五节	聚乙烯醇的缩醛化·····	(109)
第六节	聚乙烯醇的热裂解·····	(115)
第五章	紡絲液的制备和性能·····	(120)
第一节	紡絲液的制备·····	(120)
第二节	紡絲液的性能·····	(127)
第六章	紡絲·····	(133)
第一节	湿法紡絲·····	(133)
第二节	干法紡絲·····	(178)
第三节	半熔体法紡絲·····	(197)
第七章	拉伸·····	(204)
第一节	拉伸的作用·····	(205)
第二节	紡絲拉伸·····	(211)
第三节	后拉伸·····	(216)
第四节	各种拉伸方法的配合·····	(235)
第八章	热处理·····	(239)
第一节	热处理的效果·····	(240)
第二节	湿热处理·····	(244)
第三节	干热处理·····	(263)
第四节	热处理时纖維的发黄·····	(283)
第九章	縮醛化·····	(290)
第一节	縮醛化的作用·····	(291)
第二节	縮甲醛化·····	(294)
第三节	一元醛縮醛化·····	(317)
第四节	二元醛縮醛化·····	(332)
第十章	变性处理与共紡·····	(339)
第一节	变性处理·····	(339)

第二节	共纺.....	(357)
第三节	特殊用途的聚乙烯醇纤维.....	(370)
第十一章	染色.....	(380)
第一节	染色性能.....	(380)
第二节	纤维结构对染色性能的影响.....	(383)
第三节	染色方法.....	(396)

維尼綸制造工艺

水佑人 余振浩 编

中国财政经济出版社

內 容 提 要

本書簡明介紹了維尼綸的發展情況及其性能和用途；扼要敘述了維尼綸原料——聚乙烯醇的製造過程；闡明了聚乙烯醇的分子結構和化學反應；着重探討了維尼綸的製造工藝，如紡絲液製備、各種紡絲方法、拉伸、熱處理和縮醛化的工藝條件等；最後還談到了聚乙烯醇的變性纖維和共紡纖維，以及維尼綸的染色問題。

本書主要供化學纖維專業的工程技術人員參考，也可以供院校師生以及科研人員參考。

維 尼 綸 製 造 工 藝

水佑人 余振浩 編

中國財政經濟出版社出版

（北京永安路18號）

北京市書刊出版業營業許可証出字第111號

中國財政經濟出版社印刷廠印刷

新華書店北京發行所發行

各地新華書店經售

850×1168毫米1/32·13印張 333千字

1963年8月第1版

1964年2月北京第2次印刷

印數：1,501~4,000 定價：（10）2.00元

統一書號：15166·131

序 言

维尼纶纖維在化学纖維中是比较年轻的。它虽然还只有十几年的历史，但是由于原料来源丰富，纖維性能良好，用途广阔，所以发展很快，近年来已为许多国家所重视。

遗憾的是，迄今为止，无论国内或国外，在维尼纶制造方面还缺乏完整的专门著述。因此，为了给我国从事化学纖維专业生产、教学和科学研究各方面的人员提供一些关于维尼纶制造方面的知识和资料，我们根据各国特别是日本发表的有关维尼纶及聚乙烯醇的技术文献编写了本书。

在本书中，我们对近年来公开发表的有关各项实验资料作了初步的分析和综合。对某些目前还没有定论甚至相互矛盾的实验结果，也列举出来，作为读者进一步研究时的参考。所引这些实验资料和实验结果，都在各章之末列举出了参考文献，以供读者查阅。

本书共分十一章，由水佑人编写第1～5章和第11章，由余振浩编写第6～10章。

由于我们水平有限，工作经验很少，加上资料不全，特别是资本主义国家公开发表的资料往往很不成熟和完备，因此本书的缺点和错误一定还很多，我们欢迎读者提出意见和批评。

本书在编写过程中，承孙君立总工程师、李志方工程师等热忱给予指导和帮助，脱稿后又承他们作了详细的审阅，提出了宝贵意见，这对本书质量的提高起了很大作用，我们特此致谢。

編 者

1962年12月

目 录

序言	(3)
第一章 维尼纶的发展及其性能和用途	(7)
第一节 维尼纶的发展	(7)
第二节 维尼纶的性能和用途	(9)
第二章 聚乙烯醇的制造	(14)
第一节 乙炔的制造	(15)
第二节 醋酸乙烯的合成	(28)
第三节 醋酸乙烯的聚合	(32)
第四节 聚醋酸乙烯的醇解	(37)
第五节 醋酸、甲醇的回收	(38)
第三章 聚乙烯醇的分子结构	(43)
第一节 平均聚合度	(44)
第二节 聚合度分布	(47)
第三节 残存醋酸基	(51)
第四节 立体构型	(53)
第五节 单体连接方式	(61)
第六节 支化度	(68)
第七节 末端基团	(74)
第八节 聚乙烯醇质量的鉴定方法	(82)
第四章 聚乙烯醇的化学反应	(92)
第一节 分子化合物的形成	(92)
第二节 聚乙烯醇酯化、醚化、缩醛化的基本规律	(97)
第三节 聚乙烯醇的酯化	(103)

第四节	聚乙烯醇的醚化·····	(104)
第五节	聚乙烯醇的缩醛化·····	(109)
第六节	聚乙烯醇的热裂解·····	(115)
第五章	紡絲液的制备和性能·····	(120)
第一节	紡絲液的制备·····	(120)
第二节	紡絲液的性能·····	(127)
第六章	紡絲·····	(133)
第一节	湿法紡絲·····	(133)
第二节	干法紡絲·····	(178)
第三节	半熔体法紡絲·····	(197)
第七章	拉伸·····	(204)
第一节	拉伸的作用·····	(205)
第二节	紡絲拉伸·····	(211)
第三节	后拉伸·····	(216)
第四节	各种拉伸方法的配合·····	(235)
第八章	热处理·····	(239)
第一节	热处理的效果·····	(240)
第二节	湿热处理·····	(244)
第三节	干热处理·····	(263)
第四节	热处理时纖維的发黄·····	(283)
第九章	縮醛化·····	(290)
第一节	縮醛化的作用·····	(291)
第二节	縮甲醛化·····	(294)
第三节	一元醛縮醛化·····	(317)
第四节	二元醛縮醛化·····	(332)
第十章	变性处理与共紡·····	(339)
第一节	变性处理·····	(339)

第二节	共纺.....	(357)
第三节	特殊用途的聚乙烯醇纤维.....	(370)
第十一章	染色.....	(380)
第一节	染色性能.....	(380)
第二节	纤维结构对染色性能的影响.....	(383)
第三节	染色方法.....	(396)

第一章 維尼綸的发展及其 性能和用途

第一节 維尼綸的发展

維尼綸是以聚乙烯醇为基本原料的合成纖維。聚乙烯醇是德国化学家汉尔曼和汉尼尔于1924年发现的，但当时制成的纖維都是水溶性的，缺乏实用价值。直到1939年，日本化学家櫻田一郎和朝鲜化学家李升基研究成功聚乙烯醇纖維的热处理和缩醛化方法，这才使它成为耐热水性良好的纖維。这项研究成功之后，又经过十多年的工业化研究，到1950年維尼綸终于在日本首先投入工业生产。到1960年为止，它的生产数字增加了几十倍：

年 份	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960
生产量 (吨)	350	2700	2600	3900	3700	6200	10900	14700	12800	16500	22600

維尼綸生产的迅速发展，最主要的原因是原料丰富易得。所用聚乙烯醇的起始原料是乙炔和醋酸，而醋酸又可由乙炔制取，所以实际上可以完全由乙炔制得。至于乙炔，它可用生石灰和无烟煤(或焦炭)制成电石，再加水分解而得，也可从烃类化合物如天然气和石油废气分解而得。由此可见原料来源的丰富和广泛了。

維尼綸所用原料的消耗量也在不断降低。例如：日本在1943年开始研究阶段^[1]，制造1吨聚乙烯醇约需8500公斤电石，乙炔制成率仅为理论值的22.3%，同时辅助原料、燃料、电力及劳动力的消耗也较多，因此維尼綸的生产成本非常高。但到1948年底，确定了工业化生产基础后，则制造1吨聚乙烯醇只要3680公斤电石，乙炔制成率提高到51%。到了1955年，由于醇解废液的回收采用了新的离子交换树脂方法，在生产方面反应率及回收率又都有进一步提高，因此乙炔的消耗量又有显著降低，制造1吨聚乙烯醇仅需2600公斤电石(280升)，乙炔制成率已达理论值

的73.0%。同时，甲醇、烧碱、硫酸及其他辅助原料、燃料、电力以及劳动力等的消耗量也有显著降低（见表1）。

表1 維尼綸短纖維生产的原料和劳动力消耗

	1949年		1955年	
	聚 乙 烯 醇 (925公斤)	維 尼 綸 纖 維 (1000公斤)	聚 乙 烯 醇 (925公斤)	維 尼 綸 纖 維 (1000公斤)
电石 (280升)	3400	0	2300	—
聚乙烯醇	925①	925	925①	925
烧碱 (97%)	925	0	180	—
硫酸 (98%)	1550	350	210	230
甲醇	695	0	110	—
甲醛 (38%)	0	730	—	450
芒硝	2530①	1000	—	800
电力 (瓩时)	5170	4400	2800	4000
煤 (公斤)	7060	3000	4800	2700
劳动力 (工)	44.5	60	23	30

① 表示产品或副产品。

维尼纶生产迅速发展的另一个重要原因是，纖維质量得到了全面的提高。特別值得注意的是耐热水性能的改进，1949年它的耐热水性是105°C，经过以后的研究改进，到1955年已提高到120°C。

此外，纖維的品种也有了增加。到目前为止，不但有维尼纶短纖維，还有长絲及帘子线等；不但有棉型短纖維，还有毛型短纖維。

维尼纶生产的所有这些改进，是与基本技术科学研究工作的进展分不开的。维尼纶纖維的生产，涉及了许多综合性的技术科学。象新的单体合成方法的出现，是与沸腾床反应器研究成功分不开的。新的醋酸回收技术，是与高分子离子交换树脂的应用分不开的。维尼纶纖維的强度和耐热水性的不断改进，是高分子科学成果之一。高分子物理和物理化学在近年来飞速的发展，为维尼纶紡絲技术的改进提供了充分的条件。可以期望，随着高分子

科学、化工机械的进一步发展，将会有质量更好的聚乙烯醇（如立体规整性更好的聚乙烯醇）出现，也会有很多新的纺絲技术出现，从而使维尼纶的生产发展到更高的阶段。

第二节 維尼綸的性能和用途

一、維尼綸的性能

维尼纶的一般性能如表 2 所示。

表 2 維 尼 綸 的 一 般 性 能 [2]

		短 纖 維		长 絲	
		普通纖維	强力纖維	普通纖維	强力纖維
强度 (克/綫)	干	4.2~6.0	6.7~8.0	3.5~4.5	7.7~9.2
	湿	3.2~4.8	5.6~6.4	2.6~3.7	6.3~8.2
干湿强度比 (%)		77~85	80~85	80~90	80~90
打結强度 (克/綫)		2.5~4.0	4.7~5.1	2.8~3.4	3.0~4.7
伸长率 (%)	干	17~26	13~16	14~19	9~20
	湿	19~30	14~17	14~22	12~22
弹性回复率 (%)		75~85 (3%)	78~82 (3%)	70~90 (3%)	85~98 (3%)
弹性	(公斤/平方毫米)	300~800	900~1200	700~950	1500~2000
模数	(克/綫)	25~70	80~105	60~90	130~180
比重		1.26~1.30	1.26~1.30	1.26~1.30	1.26~1.30
含水率 (%) (标准状态)		5.0	5.0	5.0	5.0
耐热性		200°C以上开始收縮，220°~230°C开始軟化			
耐光性		長時間曝晒，强度稍有下降			
无机酸影响		在浓硫酸、浓盐酸中溶胀、溶解			
碱影响		在强碱中变黄，强度沒有变化			
其他化学品影响		能耐动、植、矿物油			

續表 2

	短 纖 維		长 絲	
	普通纖維	强力纖維	普通纖維	强力纖維
有机溶剂影响	在热吡啶、苯酚、甲酚、浓蚁酸中溶胀，甚至溶解			
染色性	直接染料、硫化染料、还原染料、冰染料、络合染料、酸性染料、分散染料可以染色			
电气性能	干燥时耐压性良好			

维尼纶短纖維的耐热性约为 $150^{\circ}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，与耐纶接近，略优于聚丙烯腈纖維。经过分子交联之后，耐热性可大大提高，如维尼纶AN^①耐热性可达 200°C ，维尼纶S^②可达 250°C 以上。特别是维尼纶经硼酸处理之后，形成分子化合物，使纖維在 250°C 时仍能保持强度2.5克/縐、弹性模数460公斤/平方毫米。表3、4、5^[3]为各种纖維的力学性能。（表3、4见下页）。

表 5 維尼綸在水中的强度(克/縐)和弹性模数(公斤/平方毫米)

水 溫 ($^{\circ}\text{C}$)	維 尼 綸		維尼綸 O		維尼綸 AN		粘胶纖維		醋酸纖維	
	强度	模数	强度	模数	强度	模数	强度	模数	强度	模数
20~22	3.00	471	2.45	203	2.27	264	0.74	24	0.87	239
50	2.00	131	1.73	84	1.49	21	0.80	35	0.70	150
70	1.48	51	1.40	20	1.47	22	—	—	—	—
95~98	0.91	28	0.55	13	0.72	14	0.72	23	0.30	12

维尼纶纖維在纺织加工中因摩擦而产生靜电现象，这对纺织加工的进行甚为不利，因此必需在纖維制造的后处理工序中，用适当的表面活性剂处理，以防止这种靜电作用。

① 維尼綸 AN 系聚乙烯醇纖維經氯乙醛化后，再經二元胺处理而得。

② 維尼綸 S 系聚乙烯醇纖維經氯乙醛化后，再經硫代乙醛处理而得。