

“維尼龍”合成纖維工业化試制研究

黃天平 周堯銓 鄭世武 黃志啓 張津華

(天津市化学工业研究所)

“維尼龍”——聚乙烯醇縮醛合成纖維，具有耐酸、碱，耐摩擦，耐腐蝕等特性，可以制成漁网，帆布，过滤布，工作服等供工业、漁业需要；也可以和棉、毛混紡制成各种民用紡織品或針織品。其中間产品聚醋酸乙烯，聚乙烯醇及与此相关連的产品也都是用途广泛的合成材料。

生产“維尼龍”的原料仅为电石，醋酸(可以回收反复使用)，甲醛等；来源方便，价格便宜；而且生产工艺比較簡單，容易投入生产，因此引起人們注意。近年来对这方面的研究日益开展，也发表了一些試制情况的报导。

試制研究概況

我們的工作是参考國內外有关研究工作进行探索和試制，并且試圖把試驗室的工作推向中型試制，做了一些有关工艺的探討。試驗設備也都采用了金属材料。

試制研究是从醋酸乙烯单体合成做起的。原料乙炔从电石制取，所用乙炔发生装置是发气量每小时 4.5 立方米的注水式乙炔发生器，淨化采用三氯化鉄干式淨化剂。乙炔的輸送和循环用一个排气量 30 升/分鐘的循环泵。乙炔和醋酸蒸汽是在一个醋酸蒸发器里混合，混合气体經过予热送到反应器。反应器是鋼制圓筒形列管式的，可装接触剂 50 升。接触剂是醋酸鋅-活性炭。从反应器里出来的反应物經过冷凝可以得到含有醋酸、乙醛等杂质的粗醋酸乙烯，用蒸餾的方法精制可以取得很好純度的醋酸乙烯。蒸餾用鋁制填充塔，高 5 米，內径 100 毫米，填充有 15×15 毫米的瓷环，效率很好。在我們的試制設備中，醋酸乙烯合成部分除醋酸蒸发器和粗餾釜以外，大部分采用的是鋼和鋁的材料。

醋酸乙烯的聚合是制备“維尼龍”的關鍵。我們采用的是溶液聚合。这种方法容易控制聚合度，也容易控制反应条件。溶剂用甲醇，引发剂是偶氮二异丁腈。聚合反应是在容量 50 升，带有夹套的搪瓷釜里进行的；有锚式攪拌，轉数是每分鐘 108 轉，每次投料占全部容积 1/2~2/3，用热水或冷水調节温度，反应进行正常，沒有发现因反应容器而給反应过程以不良的影响。在目前我們控制的条件下，聚合轉化率仅在 80% 左右，未聚合的单体必須自聚合物中驅出，驅除单体的方法曾經試过几种，认为比較有效的是利用一个甲醇蒸汽蒸餾塔，使聚醋酸乙烯自塔頂徐徐滴下，甲醇蒸汽自下部吹入，把其中所含醋酸乙烯用甲醇蒸汽带出的方法。

聚醋酸乙烯的水解我們采用的是鈣法醇解，設備和聚合反应应用的搪瓷釜一样，可以得到醇解度在 98.5% 以上的聚乙烯醇白色粉末。

在聚合、醇解两工序里的一些輔助操作作为过滤、烘干、粉碎等，采用了定型設備，所有操作都是間断式的。

至于纖維的成型和后处理方面，我們曾經考虑过全部連續操作，由于工作量很大，暂时还不能实现。

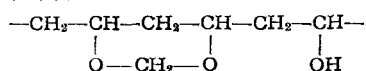
抽絲是水溶液湿式抽絲法，所用設備基本上和粘胶短纖維相同；只有抽絲用的齒輪泵是用銅制成的。吐出货量 6.5 毫升/轉。噴絲口孔数 3000，孔径 0.07 毫米（詳見后述）。其他設備裝置无特殊要求，只是抽絲原液需不和鉄接触。凝固槽是掛鉛里的，长 2 米，用两个連接在一起，抽絲，牵伸，防收縮处理都在这上面进行。經以上操作所得纖維纏在捲絲筒上再送到下一工序去处理。

改善“維尼龍”纖維耐热水性等性能最重要的是热处理。热处理有干法湿法之分，我們对这两种方法都在进行試驗。干法热处理用电热烘箱。湿热处理选用的是盐浴法，可以使用一般搪瓷設備。其他象縮醛，水洗，整理等一系列的处理都是在搪瓷或陶瓷設備中进行。

所得纖維如何适应紡織需要，由紡織部門提出要求，协作解决。

实 驗 部 分

“維尼龍”合成纖維具有如下結構：



按照生产流程順序分述如下：

一、醋酸乙烯的合成



(一) 原料

- i) 醋酸:工业品,純度 98% 以上,沸点范围 117—120℃。
- ii) 电石:发气量 235—255 升/公斤。
- iii) 活性炭:棒状,直径 2—3 毫米,长 5—15 毫米。

(二) 操作方法

将淨化,干燥的乙炔经过計量,导入醋酸蒸发器,醋酸蒸发温度控制在 $75 \pm 3^\circ\text{C}$, 利用乙炔在醋酸蒸发器中以鼓泡方式将醋酸带出,控制乙炔与醋酸的分子比为 2:1,此混合气体經預热后(温度在 $100-140^\circ\text{C}$ 之間)以每小时接触剂容量的 80—100 倍的量送进装有接触剂的反应器中,反应温度自 160°C 开始,平均每天上升 $1.4-1.7^\circ\text{C}$,約 250°C 时反应終止。反应器的温度以循环油或高温有机載热体进行控制,每一反应周期約在 40 天以上。生成的醋酸乙烯及未反应的醋酸經冷凝后与未反应的乙炔分离,未反应的乙炔經水洗干燥后循环使用。

(三) 醋酸乙烯的精制

生成的醋酸乙烯用蒸餾的方法精制,蒸餾前先用相当于粗制品 10% 的无水硫酸钠进行脱水,然后蒸餾,收集沸点 80°C 以下的餾分,以分离醋酸,将此餾分再行精餾,即可得到沸点范围 $71.8-73^\circ\text{C}$ 的产品,醋酸乙烯含量可达到 98.5% 以上,检查无醛。

二、醋酸乙烯的聚合

(一) 原料

- i) 醋酸乙烯:——其来源系自制;沸点范围为 $71.8-73^\circ\text{C}$;醋酸值 $< 0.02\%$;醛含量:对品紅試剂在 1 分钟內不变紅。
- ii) 甲醇:——来源:市售;再蒸餾。沸点范围: $64-66^\circ\text{C}$ 。醛酮含量: $< 0.05\%$ (用納斯列法)。鉄:无(用 NH_4SCN 法)。硫:无(PbAc_2 法)。
- iii) 偶氮二异丁腈:——来源:市售;重結晶。純度: 99.5% 以上。熔点: $101-103^\circ\text{C}$ 。

(二) 試驗条件的选择

配方:醋酸乙烯——100; 甲醇——14; 偶氮二异丁腈——0.1。

操作条件: 聚合温度—— $60-62^\circ\text{C}$; 聚合時間——12—16 小时。

按照上述配方及操作条件进行了以下試驗:

(1) 溶剂与引发剂用量的选择 曾就甲醇用量为 23%, 20%, 18%, 16%, 14%; 偶氮二异丁腈为 0.3%, 0.2%, 0.1% (与醋酸乙烯的重量比) 进行过条件試驗, 所得結果如图 1 所示:

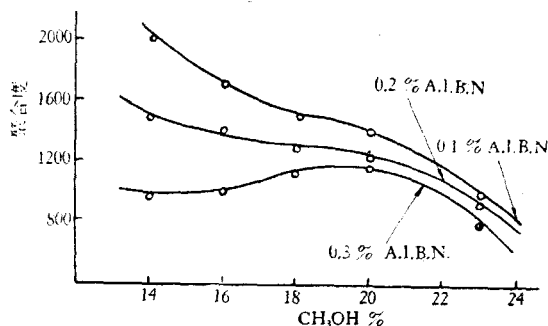


图 1

聚醋酸乙烯的聚合度用粘度法測定,按 $[\eta] = 6.97 \times 10^{-3} M^{0.62} (30^\circ\text{C})$ 計算。

(2) 聚合温度的选择 以在单体和溶剂混合物沸点附近为宜,我們选定的温度 ($60-62^\circ\text{C}$) 在工业生产上是容易控制的。

(3) 聚合時間的選擇 曾在上述原料配方及聚合溫度下變更聚合時間，發現對轉化率的影響如圖 2 所示：

(三) 聚合後殘存單體的驅除

在我們所採用的條件下，約有 20% 的单体沒有參加聚合，這部分单体必須回收，否則不但影響產品的成本，而且在聚醋酸乙烯醇解時會大大影響聚乙醇醇的質量。

關於從聚合物中驅除单体，曾採用過幾種不同方式進行試驗，如：(i) 通入甲醇蒸汽進行蒸餾，(ii) 直接加熱蒸出，(iii) 降壓蒸餾，(iv) 利用空氣鼓泡吹出，(v) 利用甲醇蒸汽蒸餾塔驅除。

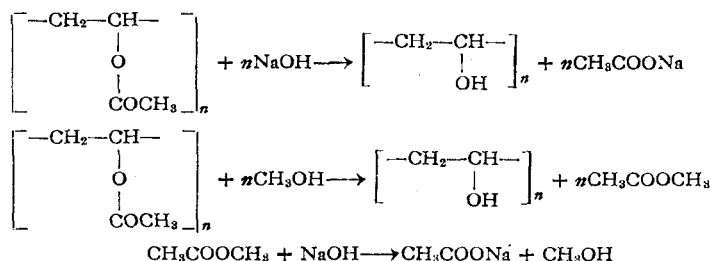
比較幾種方法認為吹入甲醇蒸汽，利用蒸餾塔的形式，

使聚合物和甲醇蒸汽充分接觸，這樣甲醇用量不多，驅除效果也好。

對於甲醇與单体的混合物現正考慮使之分離，達到回收再用的目的。

三、聚醋酸乙烯的水解

我們採取的是鈣法醇解，如下式：



(一) 原料

- i) 聚醋酸乙烯：自制，单体含量 < 5%。
- ii) 甲醇：市售，規格同聚合用的甲醇。
- iii) 氫氧化鈉：電解法制成的工業品，含量 97% 以上，含鐵 < 0.002%。

(二) 試驗條件的選擇

配方：聚醋酸乙烯—100；溶劑甲醇—400；4% 甲醇鈣溶液—3(含 NaOH 量)。

操作條件：加鈣溫度第一次 30℃；第二次 40—45℃。

醇解時間 3—3.5 小時。

按照上述配方和操作條件進行了下列試驗：

(1) 溶劑用量的選擇 在醇解過程中，發生相的變化，在此同時將形成很粘的膠凍，如溶劑甲醇用量過少，將會增加打散膠凍的困難程度。曾按上記配方及條件採用對聚醋酸乙烯重量 2~7 倍的甲醇進行醇解，得到結果如圖 3 所示：

(2) 加鈣溫度的選擇 甲醇，鈣分兩次加入，第一次加鈣時加入應加鈣量的 1/4，溫度控制在 30℃ 左右為宜，溫度過低易出現膠凍，溫度過高有使聚合度下降可能；加完第一次鈣，即可引起相變，攪拌 30 分鐘後第二次加鈣，保持 40~45℃ 進行反應。

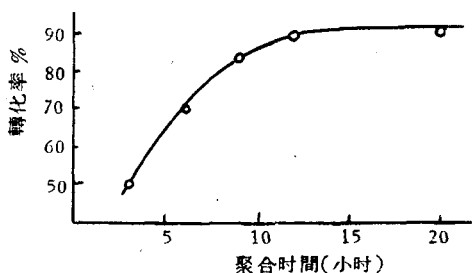


圖 2

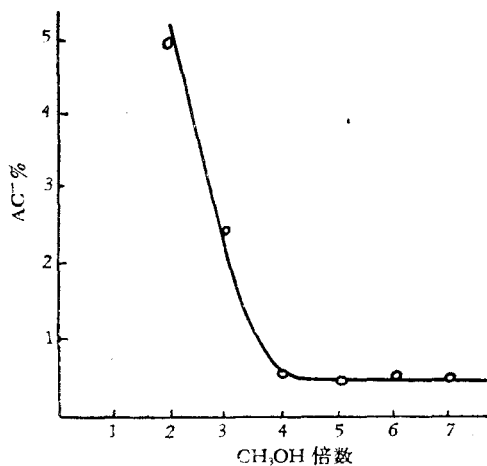


圖 3

在醇解反应中还要注意以下三点：(i)要有强有力的搅拌；(ii)聚醋酸乙烯中尽量不含单体；(iii)甲醇中不得含水，否则不利于反应的进行。

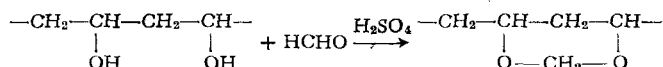
(三) 醇解后的处理及废液的回收

醇解所得聚乙烯醇与废液充分分离，碎成细粉进行烘干（保持 70℃），近全干时突然升温至 110℃，给予轻度的热处理效果，以为将来水洗时减少损失。

醇解废液中含有甲醇，醋酸甲酯，醋酸钠等，必须回收再用。在这方面曾经进行试验，可以达到较高的回收率（醋酸 92%，甲醇 80%）。

三、“维尼龙”纤维的成型和后处理

聚乙烯醇的水溶液抽丝成型，经热处理及缩醛化始成为具有耐水性的纤维。缩醛化反应如下式：



(一) 原料

聚乙烯醇：自制，白色粉末，聚合度 1200 以上。

(二) 操作方法

原料聚乙烯醇须先用水洗去其所含醋酸钠等杂质，要求醋酸钠含量不超过 0.3%，否则在热处理时纤维变黄。然后配制成 15% 的水溶液，（须保持 90℃，搅拌 6—8 小时）用齿轮泵将此溶液经喷丝口压出，经凝固槽即成纤维。抽丝初速 5—8 公尺/分，牵伸 3—4 倍。凝固浴的条件：Na₂SO₄—420 克/升；ZnSO₄—20 克/升；比重—1.32；pH—5~6；浴温—40—45℃；浸长—1.5 米。

纤维经洗滌干燥后进行热处理，然后在室温下浸水 10 分钟即可缩醛化。缩醛后的纤维用水洗至中性，油剂整理，热空气干燥，温度不超过 110℃ 直至全干为止。

(三) 后处理条件的选择

(1) 关于原料的水洗，曾就用水量，水温及洗滌方法做了一些试验。认为下法为宜：先用水量的二分之一洗 40 分钟，然后用其余一半洗 20 分钟。用水量为聚乙烯醇重量的 16 倍，水温 5—7℃。最近曾将用水量减至 10 倍左右，水洗后聚乙烯醇所含醋酸钠量在 0.8—1%，对成品似无甚大影响，目前试验仍在进行中。

(2) 热处理 热处理是影响产品质量的关键。热处理前纤维在室温下即可溶于水，热处理后由于分子中晶型部分增加，使纤维的耐水性提高。热处理的方法可分为干法及湿法，热处理时又分为紧张与不紧张两种，我们采取的干法热处理分两段进行，即：

150℃	5 分钟(紧张处理)
220℃	5 分钟(不紧张处理)

检验的标准是在 85℃ 的水中不溶为合格。

(3) 缩醛化 是甲醛与纤维的非结晶部分起作用，可提高纤维的耐热性、耐水性、吸湿性等。

曾用多种配方比较，例如：

硫酸钠	160 克/升
硫 酸	250 克/升
甲 醛	50 克/升

浴比 30:1；60℃；40 分钟。

用此配方所得纤维缩醛度适中，一般为 35—40%，过大时纤维手感不好，过小时耐水性不够。对缩醛化方面曾进行了较多的探讨，容另文发表。

(四) 所得成品主要规格：

耐热水性：110℃ 收缩 30% 左右。

缩醛度：35—37%

干强度：3 克/袋，最高 5.23 克/袋

纤度：2—3 袋。

結 語

通过这一阶段的試制研究,初步掌握了从电石开始制备“維尼龙”合成纖維的工艺技术,为中型試制提供了必要条件。經检查这一阶段工作认为:

- (1) 取得的数据不够完全也不系統,很多地方还要进一步試驗和印証。
- (2) 工艺上有些地方不成熟,如聚合轉化率問題,还有待商榷。
- (3) 若干輔助工序需加以补充,如醇解后聚乙烯醇和甲醇的分离問題等,仍要根据中試需要使之完整。
- (4) 有关纖維的应用,要和紡織部門密切协作,使所得成品合于使用要求。