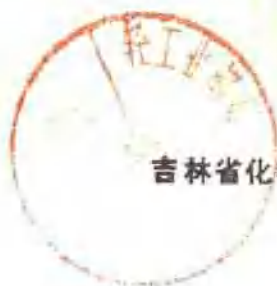


9.10/284 28070



吉林省化学纤维研究所编译

聚乙烯醇长丝

聚乙烯醇长絲

吉林省化学纤维研究所 编译

1975年9月 长春

前 言

维纶（聚乙烯醇纤维）是我国合成纤维中大量发展的品种之一。这种纤维不仅应用于衣着民用方面，而且在工业用途上有其广阔的前途。因为它具有高强度、低伸度、高冲击强度等优点，在工业用途上可与涤纶、锦纶媲美，并在某些性能方面超过它们。国外（主要是日本）进行了不少工业用维纶方面的研究工作。我们根据毛主席“洋为中用”的教导，从国外专利及期刊上选译有关这方面的文献十四篇，汇编成册，供从事维纶工业生产及科研工作的同志们参考。

毛主席指出：“自力更生为主，争取外援为辅，破除迷信，独立自主地干工业、干农业，干技术革命和文化革命，打倒奴隶思想，埋葬教条主义，认真学习外国的好经验，也一定研究外国的坏经验——引以为戒，这就是我们的路线。”对于本译文集的内容，希读者批判吸收。遵照毛主席的教导，为把我国建设成为社会主义的现代化强国而努力。

由于我们政治和业务水平所限，编译工作中定会存在缺点和错误，希望提出批评指正意见，以便今后改进。

吉林省化学纤维研究所

一九七五年九月

通讯处：长春市西安广场北侧

目 录

前 言

高强力高纤度聚乙烯醇纤维的制法·····	(1)
耐热水性良好的高强度聚乙烯醇纤维的制法·····	(9)
牵伸性能良好的干法纺丝聚乙烯醇纤维的制法·····	(17)
高性能聚乙烯醇纤维的制法·····	(25)
耐高温聚乙烯醇纤维的制法·····	(32)
工业用的新型维纶(高模数维纶)·····	(46)
高质量聚乙烯醇纤维的制法·····	(60)
耐疲劳性优良的高模数聚乙烯醇纤维的制法·····	(68)
聚乙烯醇长丝的热处理方法·····	(75)
不溶性聚乙烯醇纤维的制法·····	(81)
聚乙烯醇纤维及成型物的熔融挤压制造法·····	(84)
低吸水性聚乙烯醇纤维的制法·····	(90)
聚乙烯醇纤维湿法纺丝过程中的相平衡及 动力学研究·····	(99)
用各种方法改变喷丝头牵伸时湿法纺丝的 基本规律·····	(116)

高强力高纤度聚乙烯醇 纤维的制法

本专利系关于高强力高纤度聚乙烯醇纤维的制法。其目的是简单而容易地制造纤度在 200D 以上的高强力且耐热水性良好的聚乙烯醇（以下简称 PVA）纤维。

过去，一般高纤度 PVA 纤维的制法为：用干式纺丝法，将浓度较高的 PVA 溶液，通过较大孔径的喷丝板，经有热风循环，长 2—7 米的纺丝甬道挤出，在丝条中含有的溶剂大部分蒸发后将丝条集束，按照需要进行干燥、热牵伸及热处理。然而，众所周知，用这种干式纺丝方法，为了制造机械性能优良及耐热水性好的 PVA 纤维，纺丝时的伸长（纺丝牵伸）必须尽量小，经充分干燥后再进行高倍热牵伸才有效果。

在纺丝甬道内进行高倍牵伸，也就是加大纺丝牵伸倍数，原液浓度及吐液量是一定的，所以在规定了最终纤度情况下当然规定了总牵伸倍数，因此不可能进行高倍热牵伸，从而制得高强力且耐热水性好的纤维是困难的。

为了制得上述的高强力纤维，希望纺丝牵伸倍数尽量小于 1，特别是为了制造高强力且耐热水性良好的 200D 以上高纤度纤维，有必要在 200—240°C 下进行高倍热牵伸（例如 7 倍以上），再在 210—250°C 进行热收缩处理（0—

30%)。为了进行上述的高倍热牵伸，纺丝牵伸倍数必须尽量小，如0.5—0.9倍。一方面，此时所用吐丝原液浓度高达45—70%，原液粘度显著增大；另外，从原液的安定性出发，有必要控制原液吐出温度为85—130°C。因而，即使纺丝前的原液量温度差虽小，但装置上不能避免温度的不均一性，所以在同一喷丝板进行多孔（特别是10孔以上）纺丝的情况下，想均匀地调整从各孔喷出的原液粘度是相当困难的。各孔的吐丝速度多少有些差异，孔数越多，此现象越显著。这种吐丝速度的差异，在纺丝甬道内进一步扩大了各丝条速度的差异。这是因为，从多孔喷丝板喷出的多根丝条中，由于吐丝速度快的丝条粘度比其他的低，由喷丝板吐出后，因丝条本身重量而显著伸长。从喷丝板吐出的丝条集束卷取时，必须对各丝条给予大于某种程度的张力。因此，当吐丝速度存在差异时，此张力以吐丝速度高的丝条为基准，吐丝速度低的丝条比前者受的张力（纺丝牵伸）大。这是纺丝时所不希望的丝条断头的原因。并且，自喷丝板喷出丝条的纤度为最终纤度的十几倍，丝条的表面积比体积小。因而，从喷丝板喷出的丝条，比纺制200D以下的低纤度丝条干燥缓慢，收缩力显著小，所以丝条受自重及卷绕的张力容易伸长。另外，在纺200D以下的纤维时，所用的原液浓度主要为25—45%，干燥中丝条收缩大；而在纺高纤度时，浓度比它高，且干燥也如上述那样缓慢，因此收缩力显著小。以上所述在200D以上高纤度PVA纤维的多孔纺丝时，根据各孔吐丝速度的差异及丝条的干燥过程来看，纺丝牵伸小至1倍以下是极困难的，也即是本发明者通过实验得出的如下事实。例如，为制造最终纤度500D的纤维，把平均聚合度1700，残

存醋酸根 0.1 克分子%，浓度 50%，温度 95°C 的 PVA 纺丝原液，在喷丝板孔径 0.8 毫米，20 孔的条件下进行纺丝时，各孔吐丝速度的最高与最低之比为 1.2。在有 110°C 热风循环，长 4 米的纺丝甬道下部，丝束含水率为 40%，卷绕可能的最小纺丝牵伸为 1.05 倍。与此对比，纺制最终纤度在 200D 以下的低纤度纤维，例如在 J.P. 61—4013 中看到的那样，其中记载着原液浓度为 29%，纺丝牵伸 0.4 倍左右。而本发明者实验的结果，把 32% 浓度的 PVA (聚合度 1200) 纺丝原液，在 95°C 下，用孔径 0.1mm，孔数 50 的喷丝板，经有 90°C 热风循环，长 4 米的纺丝甬道纺丝，容易实现 0.4 倍的纺丝牵伸，几乎看不出各吐丝速度的差别。最高与最低的速度比为 1.05，纺丝甬道下部的丝条含水率为 12%，比高纤度纤维干燥效果显著。如上所述，制造 200D 以上的高纤度 PVA 纤维时，纺丝时有种种问题，使用以往的方法及设备想得到高强度且耐热水性优良的纤维，缺少低于 1 倍的，特别是 0.5—0.9 倍的纺丝牵伸，因此纺丝是有困难的，也得不到质量十分满意的纤维。

鉴于这种状况，本发明者为了解决上述的问题，归纳各种研究的成果，在用以往方法制造 200D 以上高纤度 PVA 纤维设备的喷丝板下面 0.3—1.0 米处，装设丝束引取罗拉装置，用这种罗拉装置引取丝束。丝条这时最容易承受应力变形，在直接喷出的丝条上使这种应力（丝条自重及卷取张力）达到尽可能小是可能的，虽然给予丝条一定程度的张力并且用 0.5—0.9 倍的纺丝牵伸，还是能够容易地纺成丝。因此发现，在以后的牵伸工序中能提高牵伸性能，制得高强度且耐热水性良好的 PVA 纤维，完成了本专利，即本专利

是有关高强力高纤度 PVA 纤维的制法，其特征为：45—70%浓度的 PVA 纺丝原液，以干法纺丝，使用10孔以上的喷丝板，在制造单纤维纤度为 200D 以上的 PVA 纤维时，用0.5—0.9倍的纺丝牵伸进行纺丝，一方面连续紧张牵伸，另一方面在干燥后进行高倍热牵伸及热处理。

再有，在过去 PVA 纤维的干法纺丝中，纺出的丝束用罗拉引取或卷取，必然通过具有一定程度干燥而逐步升温状态的纺丝甬道，制造纤度 200D 以上的高纤度纤维，用上述这样的干燥方式太慢，因此纺丝甬道的长度有必要长达为 3—5 米。对本专利喷丝板下面 0.3—1 米处设置罗拉引取丝束等方法，因为纺出的丝条未完全凝固而被认为实行是有困难的，所以尚无人考虑过。

本专利方法中，在喷丝板下面 0.3—1 米处，设置导丝罗拉，用0.5—0.9倍的纺丝牵伸进行纺丝，将纺出的丝条集束诱导，但在喷丝板下方 0.3—1 米的范围内，具体设置导丝罗拉的位置，可根据吐丝原液浓度或纺丝纤度等制造条件适当决定。通常以纤度越大距喷丝板越近为好，无论如何，距 1 米以上的位置效果是不显著的。相反地，距 0.3 米以内的纺丝也是困难的。另外，喷丝板下面 0.3—1 米处设有导丝罗拉，对于不论有无纺丝甬道装置，均认为是有效果的。是否要纺丝甬道和决定纺丝甬道的长度，均由制造条件决定，例如纺丝原液浓度、纺丝纤度等条件。还有，本专利中的导丝罗拉和纺丝甬道，如果组合使用时（参看下面实例 2），即使用各种制造条件在以往方法所用的设备上使用也是可能的。

再者，本专利所使用的 PVA，要求聚合度为 1000—2500，残存醋酸根低于 0.5 克分子%。其纺丝方法为：在 PVA

粉末中加入水，进行搅拌，成为45—70%规定浓度的含水PVA粉末，或者按照需要在加水的同时加入防止着色剂或PVA的可塑剂等其他添加剂。把这样得到的含水PVA粉末，用螺旋挤出机在200°C下加热溶解之后，从喷丝板喷出至常温乃至120°C的空气浴中成为丝条。另外，用挤出机以外的加热溶解机，制备上述浓度范围的PVA溶液，经纺丝设备成丝也是可能的。

本发明者为了明确本专利的特征，关于在喷丝板下方0.3—1米处设置导丝罗拉的低纺丝牵伸的效果，以及测定用平均聚合度1700，残存醋酸根0.1克分子%的PVA制成纤维的性质，其结果如下表。

纤维制造条件：

纺丝原液浓度：50%，喷丝板孔径：0.8毫米，孔数：20孔，热牵伸温度：225°C，热收缩温度：230°C，收缩率：25%。

喷丝板各孔吐丝量 (cc/分)	吐丝速度 (米/分)	导丝罗拉位置 (米)	可能卷取的速度范围	
			最低 (米/分)	最高 (米/分)
6.0	11.9	0.5	5.6	17.5
6.0	11.9	1.5	9.0	17.5
6.0	11.9	4.0	11.6	17.5

实际卷取速度 (米/分)	纺丝牵伸 (倍)	热牵伸 (倍)	纤度 (D)	强度 (g/D)	伸度 (%)
6.0	0.50	10.8	508	6.3	23
9.5	0.80	6.9	510	4.9	25
12.5	1.05	5.2	505	3.4	30

* 表示距喷丝板面的距离。

由上表看出，在喷丝板下方1米以下内的位置设置导丝罗拉时，认为可以显著地降低纺丝牵伸倍数。这是因为刚由喷丝板吐出的丝条，最容易发生应力变形，导丝罗拉阻止了它的自重应力负荷以及由于甬道底部卷取罗拉的抗张应力的传递。纺丝牵伸和纤维性质的关系如上表所示那样，由于喷丝板各孔吐量丝相同而且最终纤度大致相等，纺丝牵伸倍数小，所以可以进行高倍热牵伸而得到高强力的纤维。另外，在喷丝板下方0.3—1.0米处设置导丝罗拉，扩大了可能卷取的速度范围，明确了得到高强力且耐热水性良好的纤维所必须的条件，即降低纺丝牵伸。

本专利方法中，如制造上述单纤维最终纤度为200D以上的PVA高纤度纤维时，把导丝罗拉设置于纺丝喷丝板下方0.3—1米的位置上，以纺丝牵伸0.5—0.9倍进行纺丝，此后，在连续紧张状态下一方面按常法进行热牵伸，一方面进行热处理。用这种办法，即使在最终纤度规定的情况下，也可能进行高倍热牵伸，并且在工业上也容易制得高强力且耐热水性优良的200D以上的高纤度PVA纤维。另外，本专利因为在喷丝板下方0.3—1米这样一种短距离的部位设置了导丝罗拉，由于纺丝甬道内有风循环，使丝条彼此之间不粘结，具有容易分纤等大的优点，成为工业上极为有用的产品。

附以下实例以说明之。

实例 1

把水加入平均聚合度1700，残存醋酸根0.1克分子%的粉末PVA中，混合成50%含水PVA，把它用螺旋挤出机在130°C下溶解后，由孔径0.9毫米，30孔，每孔吐液量

为 6cc/分的喷丝板，挤出至常温空气中。在喷丝板下面 0.5 米处，设置导丝罗拉，导丝速度 6.5 米/分（纺丝牵伸 0.69），再连续地在 100°C 下进行紧张干燥，使干燥后的含水率达 1 % 以下。其后在 225°C 下牵伸 3.5 倍，又在 230°C 下进行热收缩处理，得到的纤维，纤度 505 D，干断裂强度 6.5 g/D，伸度 21.4 %，干结节强度 2.65 g/D，耐热水性（100°C 沸水中，处理 1 小时后的收缩率，下同）5.5%，强力、耐热水性都是出色的，

作为对比实例，纺丝条件相同，在喷丝板下方不设置导丝罗拉，通过 4.5 米纺丝甬道，在甬道底部卷取，按以往的方法纺丝。此时，卷取可能的最低速度达 11.8 米/分（纺丝牵伸 1.25 倍）。为了得到最终纤度 500 D 的产品，可能实行的热牵伸倍数仅 5.6 倍。得到成品丝的质量为：干断裂强度 .8 g/D，伸度 28 %，干结节强度 2.1 g/D，以及耐热水性 1 %。比本专利制品显著差。

实例 2

用实例 1 的 50% 含水 PVA 粉末，用螺旋挤出机在 130°C 溶解后，从孔径 0.5 毫米，80 孔的喷丝板，每孔以 2.5cc/分的吐液量喷出。在纺丝甬道内喷丝板下方 0.5 米处设置导丝罗拉，以 6.5 米/分的速度带动丝条，同时在有 100°C 热风循环的纺丝甬道内成为丝条。此丝条在甬道底部以 7.7 米/分的速度卷取，此时的纺丝牵伸为 0.605 倍。此后，丝条连续在 100°C 下紧张干燥，含水率达 1 % 以下。在 225°C 下热牵伸 9.0 倍，其次，在 230°C 下进行 15 % 的热收缩处理。得到的纤维，纤度为 2.02 D，干断裂强度 7.1 g/D，伸度

19.0%，干结节强度 3.8g/D 及耐热水性 6.8%。强度及耐热水性是出色的。

与此对比实例，除不设置导丝罗拉外，在全部相同条件下进行纺丝，纺丝甬道底部最低卷取速度为 9.8 米/分（纺丝牵伸 0.77 倍），比本例（实例 2）所用的速度高。为了制取最终纤度为 200D 的制品，热牵伸仅 7.1 倍，从而得到纤维的质量为：干断裂强度 5.2g/D，伸度 25%，耐热水性 12%。比本例所得的结果差。

专利申请范围

以聚乙烯醇为主体，浓度为 45—70% 的纺丝原液，使用 10 孔以上的多孔喷丝板，以干法纺丝制造单纤维纤度 200D 以上的聚乙烯醇纤维时，在喷丝板下方 0.3—1 米的位置，设置丝条的导丝罗拉，在纺丝拉伸 0.5—0.9 倍下纺丝，干燥后进行高倍热牵伸及热处理。这是高强力高纤度 PVA 纤维制法的特征。

（译自 J.P. 69-26973）

耐热水性良好的高强度 聚乙烯醇纤维的制法

本专利目的是：以原来不适于制造纤维的，含残存醋酸根大于1克分子%的部分皂化聚乙烯醇（以下简称PVA）为原料，用简易的方法制出耐热水性和强度等性能良好的PVA纤维。

在原来的PVA纤维制造中，如果PVA含大量的残存醋酸根，就有阻碍原丝在牵伸和热处理时PVA分子的定向和结晶化，以及纤维在热处理中容易变色等缺点。因此，为尽量降低PVA的残存醋酸根，采用了种种再皂化的方法，使残存醋酸根降到1克分子%以下再使用。但是，这样做不仅提高了PVA的制造成本，而且要求在高温下保持原液的稳定性。本专利对各种纺丝方法进行了研究，结果用上述含残存醋酸根高的部分皂化PVA可以制得性能良好的纤维。

本专利的特征为：在含残存醋酸根1—15克分子%的部分皂化PVA的水溶液中，添加对部分皂化PVA为0.5—3%的硼砂，将此原液通过对PVA有凝固能力的，含NaOH 3克/升以上的盐水溶液凝固浴，进行湿法纺丝，再按常法进行纺丝牵伸、湿热处理、水洗、干燥、热牵伸和热处理或进一步的化学处理。

以下举例说明:

实 例

聚合度为1680, 残存醋酸根为9.66克分子%的部分皂化PVA 为原料, 在添加和不添加硼砂(0.8%PVA) 的情况下, 分别制出15.5%浓度的PVA 纺丝原液, 在60°C下脱泡一昼夜后进行纺丝。凝固浴分别为添加40克/升苛性碱和不加苛性碱的芒硝饱和水溶液, 浴温为40°C, 浸长1.5米, 离浴速度7米/分, 纺丝牵伸3.5倍, 并用常法进行湿热处理(芒硝250克/升, 硫酸5克/升, 90°C, 1分钟)、水洗、干燥, 并于230°C的热空气中进行最大牵伸。比较它们在各种纺丝条件下的可纺性、牵伸性、强伸度和耐热水性等, 其结果示于表1。

将上述部分皂化的PVA 经再皂化, 使其残存醋酸根降至0.05克分子%以下, 以此制成15.5%浓度的纺丝液, 按照常法, 在饱和芒硝水溶液的凝固浴中进行纺丝, 同样进行纺丝牵伸、湿热处理(芒硝250克/升, 90°C, 1分钟)、干燥、热牵伸, 其结果也列入表1, 以作比较。

由表1看出, 含有硼砂的部分皂化PVA 纺丝原液, 在添加了苛性碱的凝固浴中纺丝(实验4号), 可纺性得到了改善, 说明用上述方法可以制出与常法纺制残存醋酸根0.05克分子%的PVA(实验5号)完全相同的, 耐热水性良好的纤维。

由此可见, 用含残存醋酸根高的部分皂化PVA 为原料时, 在原液中添加硼砂, 同时在凝固浴中添加苛性碱, 是改善其可纺性和提高纤维耐热水性不可缺少的条件。

含残存醋酸根9.66克分子%部分皂化

PVA 的纺丝实验

表 1

实验号	原液添加剂	纺丝浴的 NaOH 添加量 (克/升)	原 丝 的 残存醋酸根 (克分子%)	可 纺 性
1	不加	不加	9.23	不能正常纺丝
2	不加	40	1.65	原液产生胶结
3	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	不加	8.54	不能正常纺丝
4	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	40	0.75	正常
5	再皂化PVA***	不加	0.05	正常

原丝膨润度* ($\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}$)	干 燥 强 度				耐热水性**
	牵 伸 (倍数)	纤 度 (D)	强 度 (g/D)	伸 度 (%)	
0.429	8.40	不 能 测 定			不好
0.617	12.90	1.87	11.48	7.4	良好
0.415	11.86	2.01	11.30	8.1	良好

注：*离浴后的原丝样品，是在第一收集辑取出，经4000V. P. M. 离心脱水机除去附着的凝固液而后进行定量分析，其结果以 $\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}$ 的重量比表示。

**用肉眼判定纤维在100°C水中浸渍1小时后的状态。

***粉末状再皂化PVA，残存醋酸根为0.05克分子%。

例如，只在原液中添加硼砂，而在凝固浴中不加苛性碱时（实验3号），根本不能正常纺丝。又，在原液中不加硼砂，只在凝固浴中加苛性碱时（实验2号），原液产生胶结，耐热水性也不好。

仅在凝固浴中加苛性碱，因其纺出的丝膨润度小，所以残存醋酸根不能充分地皂化。

然而，按本专利的方法，由表1原丝膨润度值可知，添加了硼砂或硼酸的原液，由于凝固浴中有碱而产生膨润胶体，同时也使残存醋酸根得到了皂化，从而得到耐热水性、强度等各种性能良好的PVA纤维。

用本专利方法，如上面所述，用原来制造纤维时所不能用的残存醋酸根大于1克分子%的部分皂化PVA为原料，得到耐热水性、强度等性能优良的PVA纤维，但部分皂化PVA的残存醋酸根含量低于15克分子%才适用。大于15克分子%的，即使用本方法也难以纺丝，且得不到耐热水性良好和强度高的纤维。

聚合度可在500—3500范围内任意选择。部分皂化PVA的纺丝液浓度，可根据PVA的聚合度而定，以8—28%为宜，还可按要求适当地添加表面活性剂、着色剂等。在纺丝液中添加的硼砂量，以对部分皂化PVA的0.5—3.0%为宜，低于0.5%就不能达到本专利目的；大于3.0%反使原液的稳定性和可纺性下降，不能得到性能良好的纤维。用众所周知的对PVA有凝固能力的芒硝、硫酸钾等盐水溶液为凝固浴时，其中添加的苛性钠、苛性钾等苛性碱量必须大于3克/升，如低于3克/升，则可纺性不好，纤维也易粘结。凝固浴温度则以20—60°C为佳。

原丝终牵伸2.0—5.0倍后，于60—100°C的150—350克/升盐水溶液中进行紧张湿热处理，经水洗、干燥后，在220—245°C下进行热牵伸，然后按需要进行30%以下的收缩热处理，继而进行缩醛化等化学处理。

如上所述,本专利的优点为:以前欲制成耐热水性、强度等性能良好的PVA纤维,不能用残存醋酸根为1—15克分子%的部分皂化PVA为原料。现在,在纺丝液中添加硼砂,并在凝固浴中添加苛性碱以后,就很容易地制出可纺性、耐热水性、强度等性能良好的PVA纤维。它取消了过去PVA纤维制造时不可缺少的二次皂化,而给PVA一次皂化寄予很大的发展希望。

原来PVA进行纺丝时,由于把含硼酸的原液在含碱的凝固浴中纺丝,用残存醋酸根低于1%的能够正常纺丝的PVA可以凝胶化而生成透明的中空纤维,将该纤维苯甲醛化制成染色性改进的苯甲醛化纤维。这种方法是大家熟知的。(见引用文献第58页)。然而如将此方法中的硼酸换成硼砂,虽然原液迅速凝胶化的纺丝是不可能的,但在这种情况下,如使用原来不能正常纺丝的非纤维用PVA为原料,用醋酸根低于1%的PVA原液进行纺丝不仅是可能的,而且得到的纤维,其耐热水性、强度等性能比预想的更为良好。因此,廉价的非纤维用PVA可以实际应用于纺丝原液。用以下实例更详细地说明本专利的方法。

实例1

在平均聚合度为1660,残存醋酸根为1.11克分子%的部分皂化PVA中,添加0.8%PVA硼砂,制成15%的PVA纺丝原液,将此原液在40°C含20克/升苛性碱芒硝饱和水溶液凝固浴中进行纺丝。在纺丝牵伸4.0倍后,进行湿热处理、水洗、干燥,再于235°C热风中用15秒热牵伸3.0倍,然后在238°C热风中,在10秒钟内,进行5%的热收缩。纺丝状