

169727

5203

6/4624

T-2

维尼纶

下 册

(维尼纶制造)

[朝] 李 升 基 著

冯 宝 胜 译



纺织工业出版社

维 尼 纶

下 册

(维尼纶制造)

〔朝〕李升基 著

冯宝胜 译

朴东旭 崔范松 校

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书分上、下两册。上册为聚乙烯醇制造，下册为维尼纶制造。

本册对聚乙烯醇湿法纺丝的原液制造、纺丝、热处理及缩醛化等工序的理论与工艺作了较深入的论述。并对聚乙烯醇干法纺丝和维尼纶的改性作了较详细的叙述。同时介绍了维尼纶的各种用途。

本书可供聚乙烯醇及维尼纶生产、科研人员和有关院校师生参考。

责任编辑：胡永禔

维 尼 纶

下 册

(维尼纶制造)

朝)李升基 著

冯宝胜 译

纺织工业出版社出版

(北京东长安街12号)

北京纺织印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

50×1168毫米 1/32 印张：11 20/32 字数：299千字

1985年11月 第一版第一次印刷

印数：1—1,700 定价：3.55元

统一书号：15041·1365

目 录

第七章 纺丝原液的制造	(1)
第一节 高分子化合物的溶解.....	(4)
第二节 聚乙烯醇的溶胀.....	(11)
第三节 纺丝原液的性能.....	(15)
一、纺丝原液的粘度.....	(15)
二、加有添加剂的原液的性能.....	(28)
第四节 纺丝原液制备工艺.....	(34)
一、聚乙烯醇的水洗.....	(35)
二、聚乙烯醇的溶解.....	(35)
三、过滤和脱泡.....	(36)
第五节 聚乙烯醇纺丝原液的粘度性质.....	(39)
第八章 聚乙烯醇纤维的纺丝	(48)
第一节 湿法纺丝中高分子的结构变化.....	(48)
第二节 湿法纺丝中的凝固.....	(52)
一、纺丝过程中的脱溶剂和凝固剂的扩散.....	(54)
二、相平衡.....	(56)
三、凝固过程中的结晶化.....	(58)
四、高分子在凝固过程中的取向.....	(60)
五、凝固过程中纤维结构的形成.....	(61)
第三节 聚乙烯醇在盐类凝固浴中的湿法纺丝.....	(61)
一、聚乙烯醇在电解质中的凝固能力.....	(61)
二、脱水速度.....	(65)
三、凝固剂浓度的影响.....	(65)
四、凝固浴温度的影响.....	(67)

五、纺丝原液的组成.....	(69)
第四节 聚乙烯醇在苛性钠凝固浴中的湿法纺丝.....	(74)
第五节 聚乙烯醇水溶液的可纺性.....	(76)
第六节 聚乙烯醇的湿法纺丝工艺.....	(81)
一、纺丝与凝固浴.....	(81)
二、拉伸纤维的热处理.....	(85)
三、不同纺丝条件下聚乙烯醇纤维的凝固性.....	(86)
四、凝固浴工艺.....	(88)
第七节 聚乙烯醇纤维的拉伸及其性能.....	(90)
一、纺丝喷丝拉伸与纤维的性能.....	(92)
二、湿热拉伸与纤维的性能.....	(93)
三、干热拉伸与纤维的性能.....	(95)
四、聚乙烯醇的性能与纤维拉伸性.....	(104)
第八节 聚乙烯醇纺丝纤维的热处理.....	(111)
一、热处理的初期研究结果.....	(112)
二、不同热处理条件下的热处理效果.....	(122)
三、聚乙烯醇拉伸纤维的收缩热处理.....	(131)
四、防止热处理纤维的着色.....	(133)
第九章 聚乙烯醇纤维的缩醛化.....	(136)
第一节 缩甲醛化反应.....	(137)
一、纺丝、拉伸、热处理和缩甲醛化反应.....	(137)
二、无芒硝反应.....	(144)
三、在含芒硝的反应浴中进行的缩甲醛化反应.....	(147)
四、缩甲醛化方法.....	(151)
五、缩甲醛化反应机理.....	(156)
六、分子间交联反应.....	(170)
第二节 缩醛化纤维的几种性能.....	(177)
一、纤维的耐热水性.....	(178)
二、纤维的湿强度.....	(180)

三、纤维的结节强度	(182)
四、纤维的弹性	(185)
五、纤维的耐磨强度	(190)
六、纤维的吸水性	(193)
七、纤维的染色性	(197)
第三节 与各种醛的反应	(203)
一、与脂肪族一元醛的反应(接长枝链的反应)	(204)
二、聚乙烯醇大分子间形成桥键的反应	(215)
三、接空间障碍大的环状物质的反应	(222)
四、接提高染色性的官能团的反应	(229)
第四节 缩甲醛化反应工序	(237)
一、短纤维的缩甲醛化工序	(237)
二、长纤维的缩甲醛化工序	(239)
三、使用圆筒式反应器的缩甲醛化工序	(240)
四、聚乙烯醇纤维的卷曲	(243)
五、纤维的切断	(248)
六、纤维的上油处理	(248)
第十章 聚乙烯醇原液的干法纺丝	(250)
第一节 聚乙烯醇与水的相互关系	(251)
一、水向聚乙烯醇的浸透	(251)
二、普通聚乙烯醇的溶解性	(252)
三、聚乙烯醇溶液的密度和双折射率	(252)
四、浓水溶液凝胶的弹性及其熔点	(254)
五、聚乙烯醇浓溶液的老化	(256)
六、聚乙烯醇的熔融潜热	(257)
第二节 干法纺丝制造聚乙烯醇纤维	(257)
一、干法维尼纶长丝制造工艺	(257)
二、干法纺丝原液制备	(258)
三、纺丝	(265)

四、热拉伸和热处理	(288)
五、干法纺丝纤维的缩醛化	(294)
第十一章 维尼纶的改性	(301)
第一节 在纺丝和后处理工序中通过物理	
方法的改性	(302)
一、改变纺丝原液和凝固浴的组成提高纺丝纤维质量的方法	(302)
二、改变凝固浴组成和凝固条件改进纤维性能	(308)
三、改变纺丝纤维的湿拉伸、热拉伸和热处理条件改进纤维性能	(311)
第二节 聚乙烯醇纤维通过化学反应的改性	(316)
一、通过缩醛化的改性	(316)
二、通过交联化的改性	(321)
第三节 聚乙烯醇纤维通过接枝反应的改性	(323)
一、通过催化剂法的接枝反应	(323)
二、用放射线照射的聚乙烯醇纤维的接枝聚合物	(324)
第四节 纤维通过混合纺丝法的改性	(325)
一、在单相体系中与水溶性高分子的混合纺丝	(327)
二、通过与非水溶性高分子乳化物的混合纺丝的改性	(329)
三、以改性为目的的其他纺丝方法	(337)
第五节 维尼纶通过其他化学处理方法的改性	(339)
第十二章 维尼纶的用途	(342)
第一节 维尼纶制品的规格及用途	(342)
一、维尼纶短纤维的品种、规格和性能	(343)
二、维尼纶长丝的品种和性能	(345)
第二节 维尼纶的用途	(346)
一、维尼纶用作衣料	(346)

二、维尼纶作为工业用纤维的用途.....	(364)
三、高强度维尼纶长丝用作帘子线.....	(352)
四、水溶性维尼纶的利用.....	(354)
参考文献	(356)

第七章 纺丝原液的制造

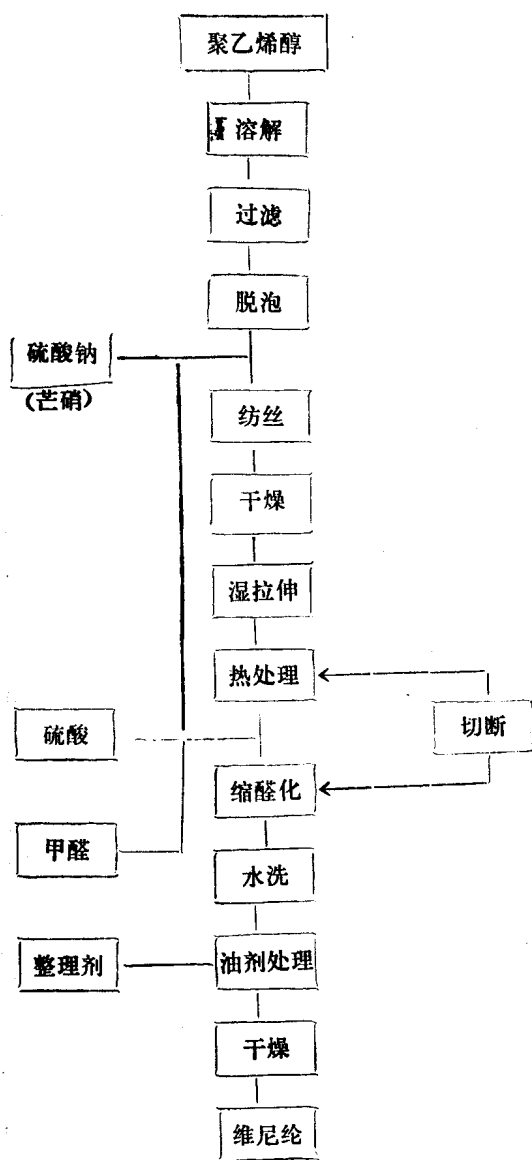
湿法纺丝的维尼纶制造过程，从大的方面可分为原液、纺丝、热处理及后处理四个工序。

原液工序：充分洗涤聚乙烯醇，洗去醋酸钠以后，使其溶解于热水中，制成15~16%左右的原液，再经过滤、脱泡，制成纺丝原液。如果把浓聚乙烯醇原液放置在低温下，则粘度升高，并产生凝胶化。因此，为了维持原液的稳定性，必须加强温度管理。

纺丝工序：用齿轮泵送来的聚乙烯醇纺丝原液经烛形过滤器再次过滤。已过滤的纺丝原液在硫酸钠饱和水溶液的凝固浴中，通过喷丝头以一定的喷出速度喷出，则脱水凝固而成纤维状态。凝固的纤维在湿拉伸浴中拉伸2~4倍后，进行湿热处理，使之干燥。湿法纺丝时使用的喷丝头的孔径一般为0.07~0.1mm，在1个喷丝头上有500~25000个小孔。

热处理工序：把经过纺丝的纤维充分干燥以后，继续热拉伸，使其具备必要的机械性能。热拉伸一般在220~230℃的高温空气中进行。热处理可把纤维束切成一定的长度以后进行。在这种情况下，可能出现纤维的卷曲。也可把长纤维束直接进行热处理。在热拉伸及热处理过程中，聚乙烯醇分子在纤维中配位、结晶。因此，纤维的耐热水性提高。

后处理工序：经过热处理，聚乙烯醇纤维的耐水性虽有提高，但仍不耐沸水。因此，为了使其能够具备更高的耐热水性，就需进行缩醛化反应。缩醛化反应在甲醛、硫酸、硫酸钠的混合水溶液中进行。然后用水洗涤，再进行油剂处理，并使其干燥成为制品。



湿法纺丝维尼纶制造工艺流程

为了制备优良的维尼纶，必须满足其基本原料聚乙烯醇的技术条件。

维尼纶的制备方法有多种，因此，维尼纶的性能也随着制备方法不同而有某些差异。特别是维尼纶的性能依其原料聚乙烯醇的质量好坏而变化。

聚乙烯醇（PVA）的聚合度：PVA的聚合度对维尼纶的性能有很大影响。目前，作为制造维尼纶原料而使用的PVA的聚合度一般为1200~2000左右。

到目前为止，根据经验考察，湿法纺丝所用PVA，聚合度一般在1500~1700之间效果为好。如果使用聚合度低的PVA，则可以提高纺丝原液的浓度，纺丝原液的稳定性也较好。但其缺点是，纤维的机械性能下降。如果使用高聚合度的PVA，由于粘度升高，使PVA纺丝原液不稳定，可纺范围变窄，并且拉伸也有问题。但是，如果更好地考察聚合度的分布与聚合物的分子结构之间的关系以及纺丝条件，则今后在维尼纶制造方面，使用更高聚合度的PVA也可能制造出维尼纶。

聚合温度：用来制备维尼纶的PVA，是在60℃下聚合的聚醋酸乙烯，把它醇解以后使用。但采用更低的温度，通过低温聚合得到的PVA也可制造维尼纶。这种纤维不进行缩醛化反应，也可耐110℃的热水。但是，低温聚合的PVA本身的结晶性比一般PVA高，所以，纺丝原液不稳定，也容易出现凝胶化，因此，还未实现工业化。但只要能够找到提高原液稳定性的途径，它还是一种值得考虑的方法。

聚合率：目前工业上使用聚合率为50~70%的PVA。不同的聚合率对分子量的分布有很大的影响。通常把PVAc聚合度与PVA聚合度之比调节到1.3以下。

醇解度：醇解PVAc制造PVA时，在PVA中还留有醋酸基。如果残存醋酸基过多，就不会充分显示出热处理效果，不易制备耐热水性好的维尼纶。作为维尼纶原料使用的PVA的残存醋酸基

至少要调至0.5克分子%以下。

纯度：在原料PVA上，不可避免地存在着不纯结合——羰基、羧基、“头-头”结合、“尾-尾”结合以及分枝等结构单位。

PVA的白度和纤维白度有直接关系。同时，1,2甘醇结合和分枝的存在是妨碍形成PVA结晶的一个重要因素。因此，会使纤维制品的物理性能变坏。所以，要想得到好的维尼纶，必须提高原料PVA的纯度。

醋酸钠：在以碱醇解法制备的PVA中，含有醋酸钠。在热处理过程中，它会使纤维着色，必须用水把醋酸钠洗除干净。

第一节 高分子化合物的溶解

湿法纺丝的前提条件首先是制备能够纺丝的质量优良、性能稳定的高分子浓溶液，从而使纺丝原液稳定，纺丝操作顺利进行，制得质量优良的纤维。要得到质量优良、性质稳定的高分子浓溶液，必须有使高分子化合物溶解得很好的优良溶剂。

因此，在湿法纺丝中，选择高分子物质能够很好被溶解的溶剂问题十分重要。应采用能够把固体高分子分散成分子状态的，亲合性高的，使高分子很好溶胀的溶剂。

高分子化合物的溶解，一般可视为溶胀的极限状态。溶胀可以理解为溶剂渗入高分子化合物的网状结构而溶胀起来的现象。因此，能够使高分子物质的体积显著增大。这时可以理解为并不是链上的化学键被破坏，而是较弱的分子键被破坏。

这种溶胀现象可以从理论上解释如下。如果高分子和溶剂混合，则由于溶剂分子的排列数多，熵增加而成为稳定状态；统计上处于平衡状态的网状结构，由于溶胀而移向非平衡状态即不稳定状态。这样两个过程在高分子化合物的某一浓度上形成了均衡。此时，溶胀体系和纯溶剂体系可以视为形成平衡状态。在这

两个体系中，溶剂分子的化学势相同。

首先，在溶胀体系中，溶剂分子的化学势如下〔84〕。

$$\Delta\mu_A = kT \left\{ \ln(1 - \varphi) + \left(1 + \frac{1}{n} \right) \varphi + \mu\varphi^2 \right\} \quad (7-1)$$

式中： μ_A ——化学势；

$$\varphi \text{——容积分率, } \varphi = \frac{nN_B}{N_A + nN_B};$$

N_A ——溶剂 A 占据的晶格点数；

N_B ——高分子 B 的数；

n ——高分子 B 占据的晶格点数；

μ ——纯溶剂和高分子之间的相互作用系数。

在式 7-1 中， n 大时，则如下式表示：

$$\Delta\mu_A = kT [\ln(1 - \varphi) + \varphi + \mu\varphi^2] \quad (7-2)$$

其次，由于网状结构而产生的自由能的减少，可用下式表示〔85〕，

$$\Delta S = - \left(\frac{3}{2} \right) k N_B (a^2 - 1) \quad (7-3)$$

式中： k ——波里茨曼常数；

a ——溶胀产生的 1 维溶胀度；

ΔS ——熵的变化。

同时，

$$a^3 = \frac{N_A + nN_B}{nN_B} = \frac{1}{\varphi}$$

弹性原因产生的溶剂分子的化学势的变化应为：

$$\Delta\mu_A = \frac{\partial(\Delta F)}{\partial N_A}$$

这里， $\Delta F = -T\Delta S$

因此,

$$\Delta F = \left(\frac{3}{2}\right) k T N_B (a^2 - 1) \quad (7-4)$$

从而,

$$\mu'_A = \frac{\partial(\Delta F)}{\partial N_A} = \frac{1}{n} k T \varphi^{1/3} = \frac{k T \rho V_A \varphi^{1/3}}{M_c} \quad (7-5)$$

式中: ρ ——高分子的密度;

V_A ——溶剂的克分子体积;

M_c ——流动单位(链段)的分子量。

$$M_c = n \rho V_A$$

在溶胀平衡状态下, 式7-2和式7-5应为:

$$\Delta \mu_A + \Delta \mu'_A = 0$$

因此,

$$\ln(1 - \varphi) + \varphi + \mu \varphi^2 + \rho V_A \varphi^{1/3} \frac{1}{M_c} = 0 \quad (7-6)$$

测定对流动阶段的分子量 M_c 的溶胀度 $a^3 = \frac{1}{\varphi}$ 的关系, 与实际

完全相符。假设 $\varphi < 1$, 将 $\ln(1 - \varphi)$ 展开, 略去 φ^3 以下项, 整理后, 上式则变为

$$\varphi - \frac{\gamma}{3} \approx \left(\frac{1}{2} - \mu \right) C \quad (7-7)$$

式中 C 为常数。

即聚合度大者, φ 也大。因此, 它的倒数即溶胀度则变小。这意味着高分子物质不容易被溶解。为了使 φ 变小, 需要把 μ 变小, μ 为 0.5 以下时, 非溶剂的情况较多。这样, 相互作用系数 μ 的值是表示高分子溶解于溶剂的程度的重要因素。在分子溶液的情况下, 一般 μ 的大小在 0.3~0.4 范围内即为好的溶剂; 超过 0.5 以上,

在稀溶液的情况下，从理论上则会出现相分离。测定渗透压，可以确定 μ 的值。其实例列于表7-1。

表7-1 各种高分子的溶剂与 μ 的关系

高 分 子 物 质	溶 剂	μ	温 度(°C)
聚氯乙烯	硝基苯	0.25	53
	丙 酮	0.60	53
	苯	0.77	76
聚醋酸乙烯	醋酸乙酯	0.42	20
	苯	0.41~0.44	20
	丙 酮	0.44	25
聚苯乙烯	甲 苯	0.44	23
	苯	0.45	23
	醋酸乙酯	0.55	23
聚乙烯醇	水	0.494	25
聚乙烯	二甲苯	0.507~0.516	72
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺	0.17~0.29	23
醋酸纤维素	丙 酮	0.437	25
(酯化度53.7%)	醋酸甲酯	0.453	25
硝酸纤维素	醋酸丁酯	0.26	20
(N10.5%)	丙 酮	0.19~0.30	20~27

K' 与粘度的关系可用下式表示：

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C \quad (7-8)$$

式中： $\eta_{sp} = \eta - \eta_0 / \eta_0$

C ——浓度；

$[\eta] = \lim(\eta_{sp}/C)$ ——极限粘度；

K' ——胡金斯常数（不依存于分子量，而依存于高分子和溶剂的相互关系的常数）。

$$[\eta] = KM^a$$

式中，M——分子量；

K——常数；

α ——与分子形态相关的值，在溶液中，如果分子的扩散形式是直线性或稍微弯曲，则为1；如系曲线，则为0.5。

表7-2表示K， α ，K'的部分值。

表7-2 各种高分子对溶剂的K， α ，K'的值

聚 台 体	溶 剂	温 度(°C)	100K	α	K'
醋酸纤维素	丙 酮	25	0.847	0.90	0.70
硝酸纤维素	丙 酮	27	0.82	1.00	0.32
聚丙烯酸乙酯	丙 酮	30	0.419	0.60	0.35
聚苯乙烯	2-丁二烯	40	7.0	0.59	0.54
聚苯乙烯	甲 苯	30	3.7	0.62	0.38
聚醋酸乙烯	丙 酮	25	1.76	0.68	0.33
聚乙烯醇	水	50	5.9	0.67	0.68
聚氯乙烯	环己醇	20	1.16	0.85	0.52

下面分析部分学者关于高分子和溶剂混合在一起时，溶剂的溶解作用方面的研究成果^[86]。

高分子和溶剂的混合条件是，在整个浓度条件下，混合的自由能(ΔG)为负值。

这里， ΔG 有如下的关系：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

式中， ΔG ——稀释自由能；

ΔH ——稀释热函（忽略容积变化）、稀释热；

ΔS ——稀释熵。

高分子的溶解性与 ΔH 有一定的关系。无极性、非晶形高分子和无极性溶剂之间， ΔH 均为负值，或小的正值。 ΔH 和分子之间的力的关系如下：

$$\Delta H_s = v_p^2 V_s (e_{pp} + e_{ss} - 2e_{ps})$$

式中： v_P ——高分子的比容；

V_s ——溶剂的分子比容；

e_{PP} ——高分子的凝集能；

e_{SS} ——溶剂的凝集能；

e_{PS} ——设定的高分子和溶剂的凝集能。

这里，假如 e_{PS} 是 e_{PP} 与 e_{SS} 的几何平均值，则

$$\Delta H_s = v_P^2 V_s (e_{PP} + e_{SS} - 2\sqrt{e_{PP} \cdot e_{SS}})$$

如果只考虑一对极性基，则在这个极性基之间会产生一定的相互作用，并且 e_{PS} 和 $\sqrt{e_{PP} \cdot e_{SS}}$ 成比例，乘以比例系数 K ，上式可以整理如下：

$$\Delta H_s = v_P^2 V_s (e_{SS} + e_{PP} - 2K\sqrt{e_{PP} \cdot e_{SS}})$$

在较好的溶剂中，如果 $\Delta H_s = 0$ ，由于

$v_P \neq 0$ ， $V_s \neq 0$ ，所以，

$$e_{PP} + e_{SS} - 2K\sqrt{e_{PP} \cdot e_{SS}} = 0$$

结果可以得知，溶剂的溶解作用和凝集能密度有着密切关系。所谓凝集能密度是指在纯物质 1 cm^3 中所包含的分离所有高分子物质和克服分子间作用力所需要的能量。

CH

以聚丙烯腈为例，打开 $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$ 的1个分子链所需要的凝集能应为 $e_{PP} = 237 \text{ cal/克分子}$ 。所以，溶剂的凝集能密度 e_{SS} 也应接近于此值。

以 e_{SS} 为横坐标，以 $e_{PP} + e_{SS} - 2K\sqrt{e_{PP} \cdot e_{SS}}$ 为纵坐标图，表示在图7-1中。

如图所示，在 $e_{PP} = e_{SS} = (237)$ 附近，存在着 $e_{PP} + e_{SS} - 2K\sqrt{e_{PP} \cdot e_{SS}}$ 的极小值，即 ΔH_s 的极小值。结果，切断 e_{PP} 的力所需要的 e_{SS} 必须与 e_{PP} 相同。也就是说，作为高分子溶剂，如果能找到和 e_{PP} 相同的 e_{SS} 的溶剂，则毫无疑问地溶解。实验结果证