

化学纤维译丛

聚氯乙烯纤维

第一輯

上海市科学技术编译館汇编

346.2

/1

68/1

化学纤维译丛
聚 氯 乙 烯 纤 维
第 一 輯

上海市科学技术编译馆汇编

*

上海市科学技术编译馆出版
(上海南昌路59号)

上海大众文化印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 1/16 印张 5 1/2 字数 170,000
1965年8月第1版 1965年8月第1次印刷
印数 1—3,000

编号 15·318 定价(科七) 0.80元

前 言

聚氯乙烯纖維是世界上最早出現的合成纖維，其價格也是所有合成纖維中最便宜的一種。聚氯乙烯纖維具有非燃性、熱塑性、電絕緣性、耐化學穩定性及彈性好、導熱性低、保暖性特好等一系列優良的性能，因此適宜於製造各種針織品、工作服、棉絮、毛毯、蚊帳、窗簾等。在工業上可用於製造濾布、漁網、帆布、帳篷、絕緣布等。但是聚氯乙烯纖維的最大缺點是耐熱性差、在 70°C 左右即發粘、收縮。同時，其耐日光性也較差，在水中不膨化，染色很困難，因此用於衣着織物，就有一定的局限性。

近年來，國外在克服聚氯乙烯纖維的缺點方面，作了一些研究工作，例如，日本於 1962 年研究試製成一種以氯乙烯和聚乙烯醇接枝共聚的新纖維，它既具有聚氯乙烯纖維的熱塑性和彈性好之優點，也兼具維尼綸的強度、耐熱、易染色的優點，所以質量比純聚氯乙烯纖維和純維尼綸都好，除可做較好的針織品外，還可以製作毛織品及薄膜等。同時，這種新纖維的工藝也較簡單，聚合成乳液後，可直接用以紡絲，從而可以省去生產聚氯乙烯樹脂所需的沉析、分離、洗滌、乾燥、熔解等工序，所以成本要比維尼綸低得多，能適應廣大群眾的需要。

為了配合國內生產、科研的需要，我們特編譯出版“聚氯乙烯纖維”專輯，以供有關生產技術人員參考。

本專輯共分綜述、聚合方法、紡絲成形、印染加工、紡織應用、分析試驗六個部分。

在編譯過程中，承上海合成纖維研究所、上海樹脂研究所、華東紡織工學院、上海紡織科學研究院、上海天原化工廠等單位積極支持和協作，特此志謝。

由於我們的水平限制，編譯時間又倉促，本輯中可能存在不少差錯和缺點，謹希讀者批評指正。

編 者

1965 年 6 月

目 录

綜 述

超爱維綸纖維

- 乳液紡絲的聚氯乙烯纖維—— (1)
- 新型乙烯系合成纖維 (8)
- 聚氯乙烯纖維的乳液法成形 (12)
- 关于改进聚氯乙烯纖維的热稳定性 (15)

聚合方法

- 制取含有聚乙烯醇的聚氯乙烯纖維的方法 (22)
- 聚氯乙烯乳液紡絲法 (26)
- 聚氯乙烯乳液紡絲液的制备方法 (28)
- 氯乙烯的悬浮聚合方法 (30)
- 氯乙烯的聚合方法 (32)

紡絲成形

- 聚氯乙烯纖維的成形机理 (35)
- 热处理对聚氯乙烯纖維性能的影响 (43)
- 聚氯乙烯紡織纖維 (47)
- 聚乙烯醇—聚氯乙烯接枝共聚物中聚乙烯醇組份的結晶性 (49)

印染加工

- 聚氯乙烯纖維的前处理和染色 (55)
- 改善聚氯乙烯系合成纖維染色性的方法 (58)
- 关于聚氯乙烯变性的研究
——用氧化法改进聚氯乙烯纖維染色性的研究—— (60)
- 提高聚氯乙烯纖維白度的方法 (66)
- 聚氯乙烯纖維織物印花的新方法 (70)

紡織应用

- 聚氯乙烯纖維及其应用 (72)

分析試驗

- 氯乙烯树脂試驗方法 (75)
- 聚氯乙烯长絲試驗方法 (77)
- 聚氯乙烯短纖維試驗方法 (82)

超 爱 维 纶 纤 维

——乳液紡絲的聚氯乙烯纖維——

朝倉 宏

采用乳液紡絲法来制造各种高分子新型纖維的研究工作多年前早已在进行了。企图采用所謂聚合体混合物来改进纖維的性质或将难以单独紡絲的聚合体,加在易于紡絲的聚合体中,作为乳液而使它悬浮,在紡絲成形后用热或溶剂来連接乳液粒子从而制成新型的纖維^[1]。前者的乳液粒子連續化并无多大意义,后者乳液粒子的連續化却有重大的意义。但是到目前为止,这些研究成果尚不能用于工业化生产。

引为关注的問題是:

(1) 聚合体的混合极为困难,并且紡絲原液不稳定,長時間紡絲有困难。

(2) 所要求的混合效果不能充分反映到产品的质量上,混合后明显地出現相反情况,不能全面地提高纖維质量。

要解决上述問題,必須保証下列几个必要的条件^[2]:

(1) 混合的成份是否完全溶合在一起,或是选择相溶性好的而能均匀分散的乳液。

(2) 放置一定時間后,不会引起混合物的分层。

(3) 根据紡絲过程中凝固、拉伸条件、混合成份等,尽量选择起类似作用的聚合体。即在凝固浴中流出的混合聚合体,不因凝固浴的影响而引起分解。

为了解决上述各种困难,以及使乳液紡制纖維的性能及經濟效果等方面都有利于进行工业化生产,因此对聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇(PVA)全面地作了研究,解决了如下几个問題:

(1) 采用PVC对PVA接枝聚合^[3,4]的方法克服了二者不相溶的問題。

(2) 通过对接枝聚合物和乳液顆粒直径^[6]的研究,使原液得以稳定。紡絲机理是PVC乳液的盐析

与PVA的凝析,其紡絲效果比維尼綸好,經拉伸,热处理后,乳液粒子能完全接合。

(3) 已成功地做到具有維尼綸、天美綸所沒有的新的性质。

目前日本已开始建立第一个日产0.5吨乳液紡絲的实驗工厂,正进行着該产品的試驗生产。本文叙述有关超爱維綸纖維(以下簡称SE纖維)的上述三項紡絲問題及其性质。

1. 制造适合于乳液紡絲的PVC乳液

PVC是典型的疏水性高分子,而PVA是典型的亲水性高分子,要使此两种性质完全相反的聚合体相混合而紡制纖維是极为困难的。因此以含有50%以上PVC聚合体的PVA紡絲液进行紡絲也同样困难,且制得纖維之性质亦不良^[6]。因此作者試制了在此两者之間的交联物质,即PVC-PVA接枝聚合的第3聚合体。

表1为在PVA溶液中进行氯乙烯的乳液聚合时,氯乙烯在PVA上接枝聚合的实例之一^[3,4]。象这样制成的乳液,可以按任何比例与PVA水溶液自由混合,并不会产生沉淀及分层。这就是PVC-

表 1

PVA 濃度(%)	接枝效率(%)	均聚物聚合度
0.5	7.5	1600
1.0	9.5	1450
2.0	10.5	1300
3.0	13.5	1250
5.0	15.0	1200

PVA 間的第 3 聚合体所起的交联作用, 达到了第 1 条件所要求的充分混合。

为了要体现出这样的结果, 先制成含有 PVC 接枝聚合物以及不含 PVC 接枝聚合物的两种乳液, 然后再加入 PVA, 放在玻璃片上使水份蒸发, 制成 PVA 混合薄膜, 继之再比较它们的强力与伸长度, 结果如表 2^[3] 所示。用前法制取的薄膜是透明的, 用后法制取的薄膜, 由于 PVC 粒子的析出而稍不透明, 即使用肉眼也能看到有 PVC 粒子的存在。从表 2 可清楚看到上面两种薄膜的强力及伸长度: PVA 含量相同时, 前者的强力、伸长度都大。至于上面所提到接枝聚合的问题, 是与本文后述的纤维性质有关, 因此现在来研究若干接枝聚合物的结构^[7]。接枝的 PVC 枝长度(聚合度)与主链聚合体 PVA 的结晶度之间的关系示于表 3。接枝聚合物、PVA-

表 2

PVC 含量 (%)	含有接枝聚合物		不含接枝聚合物	
	断裂强度 (克/毫米 ²)	伸长度 (%)	断裂强度 (克/毫米 ²)	伸长度 (%)
33.3	3.0	380	2.0	194
40.0	2.5	129*	2.0	240*
50.0	2.6	168	1.9	48
57.0	3.0	79	2.2	10

* 恐原文有誤——編者注。

表 3 PVA 成分的结晶度与结晶衍射峰的半峰高宽度

试样名称	接枝率 (%)	PVC 聚合度	克分子比 (PVC/PVA)	结晶度	半峰高 宽 度
A-1	307	1430	0.76	0.30	2.8
A-2	240	1400	0.65	0.32	2.8
A-3	184	1200	0.54	0.37	2.7
B-1	255	660	1.37	0.32	3.1
B-2	200	640	1.12	0.33	3.0
B-3	133	670	0.71	0.37	2.7
PVA	—	—	—	0.46	1.9

表 4

热处理温度 (°C)	结 晶 度			半峰高宽度		
	接枝	混合物	均聚物	接枝	混合物	均聚物
150	0.36	0.42	0.46	3.1	2.3	1.9
180	0.40	0.44	0.50	2.9	2.15	1.7
200	0.38	0.45	0.52	2.75	2.1	1.7
220	0.38	0.47	0.54	2.6	1.9	1.7

PVC 混合物及純 PVA 的热处理温度与 PVA 的结晶性列于表 4。根据这些数据, 可以看出这与单纯混合的聚合物是截然不同的。

2. 制备稳定的紡絲液

制备稳定紡絲液的问题并不局限于乳液紡絲。唯对这个紡絲法来讲, 由于所使用的乳液粒子是悬浮液, 所以颗粒的直径大小是一个关键问题。当然要求颗粒直径越小越好, 如上所述, 根据与 PVA 能相溶的 PVC 乳液的粒子直径, 对紡絲原液性质所起的各种变化, 在很大程度上会影响紡絲过程。图 2^[8] 为乳液粒子直径与 PVA-PVC 混合液的粘度的关系(用鋼球落下秒数求表示)。表 5 是原液放置时的粘度变化^[5,8]。

表 5

顆粒 直径 (Å)	温度 (°C)	粘 度 (秒)					
		放置时间(小时)					
		2	3	4	5	6	7
580	60	150	280	→	凝胶化	—	—
	65	90	110	130	200	200	240
	70	60	65	75	90	105	130
410	60	100	120	160	210	260	—
	65	40	42	42	46	48	49
	70	24	24	24	24	24	24
300	60	80	92	100	110	120	135
	65	35	35	35	35	35	35
	70	24	24	24	24	24	24

图 1 表示乳液颗粒直径与 PVA-PVC 混合液粘度的关系 (PVA/PVC=5/5, 浓度 20%)。

从图 1 和表 5 可看出, 颗粒直径愈小(500 Å 以下^[6])则紡絲液粘度愈低, 其稳定性亦愈好。同时可

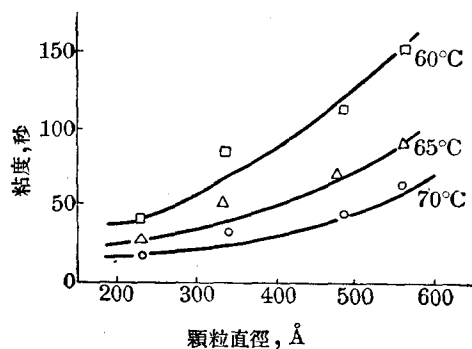


图 1

从机械稳定性的颗粒直径来表明其变化, 颗粒直径愈小愈趋稳定^[8]。

3. 紡絲及粒子的連續化与纖維結構的关系

为了探討 PVC 粒子的連續化形态, 首先要考察在改变 PVC-PVA 的混合比例后, 在芒硝浴中, 用湿式紡得的纖維的性质, 如强力、伸长度、在水中的情况, 萃取 PVA 后殘渣的状态及其截面結構等究竟起如何变化。表 6 表示干热拉伸 (5 倍, 160~180°C) 及热处理 (220~230°C) 纖維的性质^[9]。

表 6

PVC/PVA	拉伸倍率	强力(克/策)	伸长度(%)	萃取 PVA 后的状态	截面結構
0/100	5.0	8.4	11.8	溶解	
20/80	5.0	5.7	20.8	分散	
40/60	5.0	4.0	24.6	保持纖維状态	
50/50	5.0	2.8	35.2	保持纖維状态	
60/40	5.0	1.7	34.8	保持纖維状态	

强力随着 PVC 含量的增加而下降, 这是因为 PVA 强力較高的緣故。关于 PVC 的强力, 将于下面另行叙述。从光学显微镜观察截面結構的結果以及按照 PVC 含量的增加順序来看, 純 PVA 纖維有薄的皮层、芯层結構, 而 PVA/PVC=40/60 以上的纖維为透明均匀的結構。这是一个令人感兴趣的問題, 在乳液紡絲的成形过程中, PVA 的凝析与 PVC 的盐析起着两种不同的脱水作用。对于該纖維的結構将叙述于下。对其染色性而言, 較維尼綸鮮明, 因而可制成优良的产品。

其次来看一下这些纖維在甲酸及水中沸煮, 萃取 PVA 后的纖維状态。純 PVA 纖維及含有 20% PVC 的纖維, 会溶解及断成細段而分散; 但含有 40% 以上 PVC 的纖維, 則 PVA 几乎全部溶出而保持着纖維状态。在这种情况下可以断定, PVC 是連續化地接合着的, 也就是 PVC 混合达 40% 以上, PVC 粒子并不只在 PVA 中作填料而起混合作用, 且与 PVA 保持着关系, 从而产生了具有新性质的新型纖維。

为了进一步探討 PVC 粒子的接合形态, 用 PVC/PVA=50/50 混合比例的纖維, 进行湿热拉伸、干热拉伸及罗拉拉伸, 来观察粒子連續化形态的細节部分。纖維剛成形后, 分別在室温下給以罗拉拉伸, 在 85°C 下芒硝溶液中湿热拉伸及 160~180°C 下干热拉伸。图 2 是三种拉伸的纖維强力^[9], 在同一拉伸倍率之下, 干热拉伸, 湿热拉伸, 罗拉拉伸的强力順序下降。

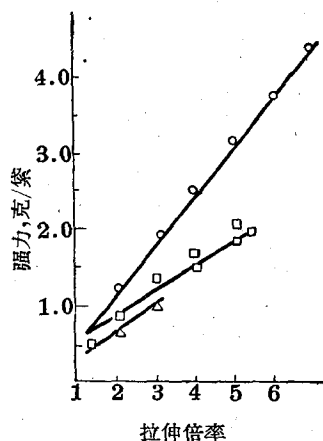


图 2

○—○ 干热拉伸
□—□ 湿热拉伸
△—△ 罗拉拉伸

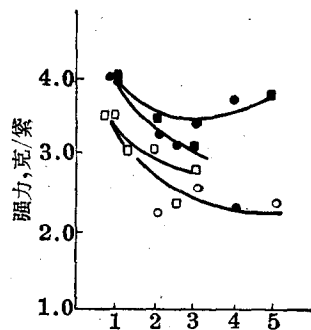


图 3

湿热或罗拉拉伸倍率
●—● 湿热×干热=7.0 倍
○—○ 湿热×干热=6.0 倍
■—■ 罗拉×干燥=7.0 倍
□—□ 罗拉×干燥=6.0 倍

罗拉拉伸或湿热拉伸后再进行干热拉伸, 其全部拉伸倍率是 6 倍及 7 倍, 纖維的强力示于图 3^[9]。該湿热或罗拉拉伸的倍率越高, 則强力越低。

从上面的事实可以看到, 用湿热或罗拉拉伸时的低温进行拉伸, PVC 粒子的形态是硬的, 只有

PVA 在进行定向及結晶化时, PVC 粒子沿着纖維軸向定向(电子显微镜測定),但并未連續化,而是促使纖維結構粗糙。PVA 的強力,伸长度并不取决于拉伸方法,而基本上取决于拉伸倍率^[10]。为了使以上的結果更为明确起見,对各种方法所制取的纖維,

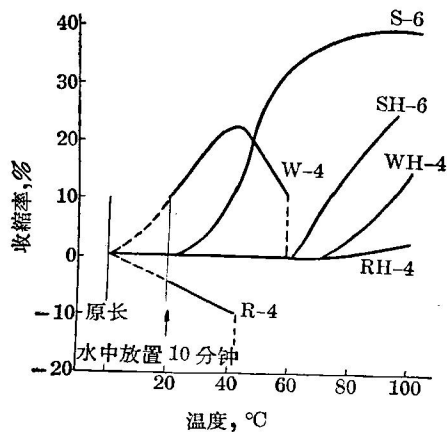


图 4

H—热处理 W—湿热拉伸
R—罗拉拉伸 S—干热拉伸

表 7

試 样 名 称	拉伸方法	拉伸倍率	萃取 PVA 后的状态	
			未热处理	热 处 理
S-2	干 热	2.0	○	○
S-4	干 热	4.0	○	○
4-6	干 热	6.0	○	○
R-2	罗 拉	2.0	×	○
R-4	罗 拉	3.0	×	○
W-1	湿 热	2.0	×	○
W-3	湿 热	4.0	×	○
W-4	湿 热	5.0	×	○

○—保持纖維形状 ×—分散得很小

PVA 是在室温下萃取,用甲酸浸漬 48 小时

測出其沸水收縮率及观察萃取 PVA 后的状态,其結果示于图 4 及表 7^[9]。

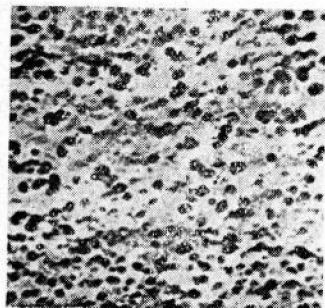
其次,同样用甲酸萃取 PVA 后保持着纖維状态(根据分析及計算值来看几乎只是 PVC),測定其双折射率,強力,伸长度,以了解 PVC 的定向情况,其結果示于表 8^[9]。

表 8

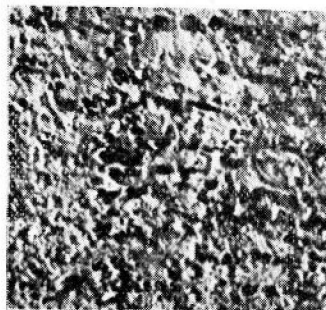
拉伸方法	拉伸倍率	热处理	萃取量(%)	Δn	强 力(克/策)	伸长度(%)
干 热	4.0	无	50.4	2.6×10^{-13}	1.08	138
干 热	6.0	无	46.3	4.1×10^{-13}	1.12	100
干 热	4.0	有	43.4	2.6×10^{-13}	0.91	286
干 热	6.0	有	44.0	2.7×10^{-13}	0.94	244
罗 拉	2.0	有	50.7	0	0.43	142
罗 拉	3.0	有	51.3	0	0.66	200
湿 热	4.0	有	49.5	0	0.99	293
湿 热	5.0	有	50.2	0	0.93	304
純 PVC	未拉伸	无	—	0.4×10^{-13}	0.93	300
純 PVC	4.0	无	—	8.2×10^{-13}	2.5	28

从表 8 可以看出,干热拉伸时出現双折射率,該值比純 PVC 纖維未拉伸物(熔融紡絲纖維)大得多,并且強力高、伸长低,这就說明了粒子已連續化及定向。湿热拉伸,罗拉拉伸后再經過热处理的纖維,几乎沒有双折射率,这說明了 PVC 沒有定向。湿热拉伸物的強力、伸长度类似于未拉伸的 PVC 纖維,而罗拉拉伸物的伸长度較小。在进行湿热拉伸及热处理时,粒子已趨連續化,但 PVC 尚未定向。罗拉拉伸再經過热处理的纖維,則 PVC 沒有充分連續化。干热拉伸后再經過热处理的纖維与未經热处理的纖維相比較,前者強力低、伸长度增大,因此认为經過热处理后 PVC 的定向度有所緩和。

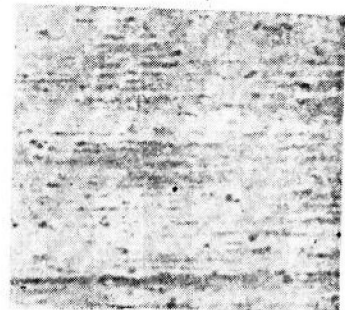
图 5 是一些乳液紡絲纖維(PVC/PVA=5/5)的表面电子显微镜照片^[9]。



未拉伸



湿热拉伸



干热拉伸,热处理(40000 倍)

图 5

4. 超爱維綸(SE)纖維的性质

表9列举了天美綸、維尼綸、超爱維綸(SE) (PVC/PVA=5/5)三种纖維的性质对比。

1. 纤度与强力

SE纖維的强力,不及商品維尼綸的强力大,但大于普通天美綸纖維(耐热性良好,收縮开始温度 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$)。如上所述,紡絲过程与維尼綸不同是基于乳液的盐析成形,凝固速度快,并无表层、芯层结构。加之粗纤度纖維的紡絲效果很好,在不更改紡絲量(每只紡絲头)的条件下,可紡制 $1.5\sim 20$ 紫

的纖維。各种不同纤度时的强力、伸长度列于表10。从表中(維尼綸是根据化纤便覽^[11]的介紹)可知細紫的强力是維尼綸大,但粗紫則几乎相同。若与天美綸的干式紡絲,維尼綸的湿式紡絲相比,能体现出乳液紡絲粗纤度纖維的优越性。

2. 回彈率

对維尼綸的缺点之一,即其回彈率方面,已試行了各种改进方法^[12,13,14],对乳液的混合紡絲已作了多次試驗^[15],但目前还不能投入工业化生产。

由于回彈率的測定方法不同,所得的数值也有所不同,所以規定了用同一种測定方法,对商品天美綸(长纖維)、維尼綸以及只經过热处理的,各种混合

表 9

		天美綸(短纖維)		超愛維綸(SE)	維尼綸(短纖維)	
		普 通	强 力	(PVC/PVA=5/5)	普 通	强 力
断裂强度 (克/紫)	干	2.0~2.6	3.3~4.0	3.0~3.5	3.8~6.2	6.7~8.0
	湿	2.0~2.6	3.3~4.0	2.0~2.4	3.2~5.0	5.6~6.4
結节强度(克/紫)		1.8~2.5	2.0~2.5	1.5~2.0	2.5~4.0	4.7~5.1
伸 长 度 (%)	干	70~90	15~23	20~30	15~26	13~16
	湿	70~90	15~23	25~30	16~27	14~17
回彈率(%) (伸长3%时)		70~85	80~85	90~95	75~85	78~82
楊氏模数(公斤, 毫米 ²)		200~300	400~600	600~700	300~800	900~1200
比 重		1.39		1.32	1.26~1.30	
含 水 率 (%)	規定标准状态 (20°C, 65% 相对湿度)	0		—	5.0	
		0		3~4	4.5~5.0	
热的影响及灰化状态		熔点: 200~210°C 开始收縮温度: 90~100°C 60~70°C 无自燃性, 虽熔融而不会燃燒		熔点: 不明显 軟化点: 180~200°C 开始收縮温度: 170~180°C 无自燃性, 虽熔融而不会燃燒	熔点: 不明显 軟化收縮的同时逐渐燃燒	
耐气候性		强力几乎不下降		强力几乎不下降	强力几乎不下降	
酸的影响		即使濃盐酸, 濃硫酸, 强力几乎不下降		濃盐酸, 濃硫酸, 濃硝酸, 能溶解一部分; 10% 盐酸, 30% 硫酸, 强力几乎不下降	濃盐酸, 濃硫酸, 濃硝酸則膨潤或分解; 10% 盐酸, 10% 硫酸, 强力几乎不下降	
碱的影响		强力几乎不下降		强力几乎不下降	强力几乎不下降	
溶剂的影响		不溶于醇, 甘油, 乙醚, 汽油, 四氯化碳; 溶于丙酮-苯, 三氯乙烯, 三氯甲烷, 二氯甲烷, 硝基苯等		几乎不溶于有机溶剂	不溶于一般的溶剂 热吡啶, 苯酚, 甲酚, 濃甲酸則膨潤或分解	
染色		一般可用分散性, 納夫妥, 金屬染料, 载体染料等		一般可用直接, 硫化, 还原, 納夫妥, 分散性染料、顏料等	一般可用直接, 硫化, 还原, 納夫妥, 絡合, 分散性染料、顏料等	

注: 天美綸、維尼綸根据日本化学纖維协会資料。

表 10

	紫	1.1~16	3.0	5.0	12	15
維 尼 綸	干强(克/紫)	5.6~7.2	4.7~5.2	3.8~4.2	2.2~2.6	—
	伸长度(%)	15~20	21~24	21~24	20~33	—
超爱維綸(SE)	干强(克/紫)	3.2~3.5	3.0~3.2	2.8~3.0	2.2~2.5	2.0~2.2
	伸长度(%)	20~24	25~28	30~33	30~35	30~35

表 11

試样名称	PVC/PVA	縮醛化 时 間 (分)	总伸 长率	回 彈 率 (%)															
				伸长保持時間 0 分钟								伸长保持時間 2 分钟							
				撤除負荷后即时				撤除負荷后 2 分钟				撤除負荷后即时				撤除負荷后 2 分钟			
				3	5	7	10	3	5	7	10	3	5	7	10	3	5	7	10
G-33-5H	0/10	0		60	50	48	45	95	84	72	68	22	26	33	37	73	67	64	62
G-33-5HF	0/10	30		60	44	39	38	91	73	64	58	21	16	20	24	57	47	47	46
G-50-5H	5/5	0		72	55	46	43	99	91	71	60	26	21	20	24	79	68	62	56
G-50-5HF	5/5	30		79	55	43	33	98	86	74	59	33	20	16	15	77	57	47	41
天 美 綸	10/0	—		82	55	43	36	96	82	70	61	37	21	16	15	73	51	45	43

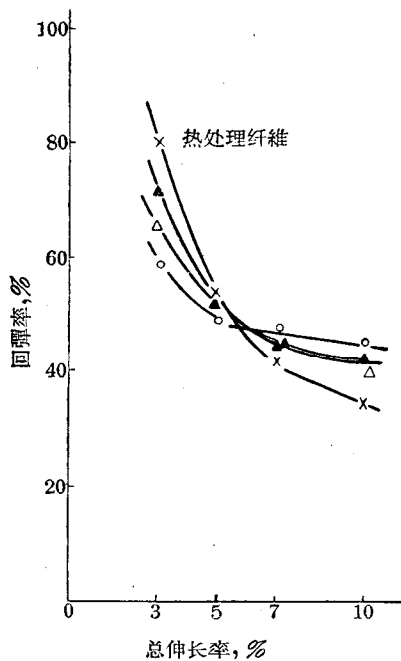


图 6

伸長保持時間: 0 分~撤除負荷后即時
PVC/PVA

- 0/10
△ 4/6
▲ 5/5
× 10/0

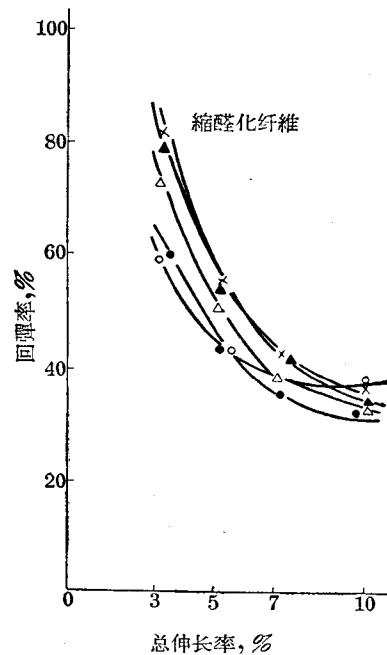


图 7

伸長保持時間: 0 分~撤除負荷后即時
PVC/PVA

- 0/10
● 2/8
△ 4/6
▲ 5/5
× 10/0

比的 PVC-PVA 乳液紡絲纖維，或再經縮醛处理的纖維，測定它們的回彈率，其結果示于表 11 及圖 6、7^[16]。热处理 PVA 纖維的回彈率一般是較高的，將此纖維作縮醛处理后，則回彈率显著下降^[17]，因此这种纖維的回彈率是随着 PVC 混合比例的增加而逐漸提高的。相反，PVC 混合比例較高的纖維，經縮醛化处理后，其回彈率会提高。

3. 耐热性

改进 PVC 纖維所存在的最大缺点——耐热性差，是作者研究的目的之一。也就是要将 PVC 制成耐热性好、染色性好的纖維。圖 8 所示是水中及干热的温度和收縮率之間的关系。从圖 8 可以看出，耐热性比 PVC 纖維高，在沸水中只收縮百分之几，但还没有超过維尼綸。这是因为 PVC 是疏水性的，在沸点时由于 PVC 的軟化而未充分发挥其效果。在干热时虽不及維尼綸，但收縮 5% 的温度是 170~180°C。由于其热塑性未消失，如表 12 所示，热定形性比維尼綸有所提高，因此其成品可作輕度的熨燙。

4. 耐試剂性

SE 纖維耐試剂性的測定結果示于表 13，充分

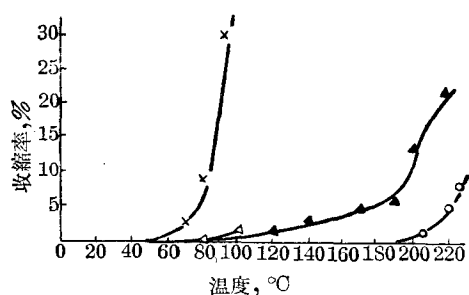


圖 8

- △ SE 水中 (PVC/PVA=5/5)
- ▲ SE 干热 (PVC/PVA=5/5)
- × 天美綸 (长纖維) 干热, 水中
- 維尼綸 干热

表 12

	SE		維尼綸	
热定形温度 (°C)	80	130	80	130
开脚度* (%)	11.6	11.2	27.4	20.6
在 40°C 水中浸漬后的开脚度 (%)	27.8	27.8	83.3	50.0
疲劳后的开脚度** (%)	69.5	52.5	88.9	61.1

* 此值越小越好。

** 測定展开折褶后的开脚角。

开脚度因无統一譯名，故仍采用原文——編者注。

体现了既具有維尼綸的耐有机溶剂的性质，又具有 PVC 的耐酸性，甚至在溶解維尼綸的强酸中也不溶解，即使在能急剧降低天美綸强力的丙酮-苯中也保留着 90% 以上的强力。经过热处理的纖維在能使 PVC 溶解的四氢呋喃中进行热收縮。圖 9 表示了纖維经过热处理的影响，以每分钟升温 1°C 測定到 140°C，它的收縮率停留在 2% 以下，这証实了无相溶性的 PVC-PVA 中加了接枝聚合物后达到了完全的混合。

5. 其他性质

前面已談及有关染色性的問題，因 SE 纖維无皮层、芯层結構，因此染色非常鮮艳。染色温度为 80~90°C 时天美綸无法染色，而 SE 纖維能接近維尼綸的染色程度^[18]。

耐磨性是維尼綸纖維的优点之一。SE 纖維的耐磨性虽不及維尼綸，但比天美綸强得多。將纖維挂在鉄絲上加負荷 0.5 克/縲之后，使纖維摩擦，SE 纖維經 400 次，天美綸經 80 次摩擦后纖維断裂，当負荷为 0.3 克/縲时，SE 纖維經 1800 次，天美綸經 700 次摩擦后，纖維断裂。用 SE 纖維作礼服呢加工的織物，用 40 支細布进行摩擦，其耐磨性与耐綸織物相同。用金剛砂布試驗时，其耐磨性为耐綸纖維的 80%。

表 13

試 剂 名 称	絕對强力 (克)	伸长度 (%)	强 力 (%)	收縮率 (%)	失重率 (%)	备 注
处理前	7.4	16.2	100	0	0	
20% H ₂ SO ₄ 50°C 浸漬 5 小时	6.8	18.8	91.9	0.5	0.4	
38% H ₂ SO ₄ 室温浸漬 1 小时	6.5	15.9	87.8	0.5	0	維尼綸是溶解的
10% NaOH 100°C 浸漬 2 小时	7.2	18.5	97.3	3.2	0.8	变成茶色
20% NaOH 50°C 浸漬 5 小时	7.0	15.1	94.6	0	0	稍变黄
丙酮 室温 浸漬 24 小时	7.2	19.6	97.3	4.7	4.5	天美綸的强力为 15% 以下
苯 室温 浸漬 24 小时	6.8	15.7	91.9	3.3	0	天美綸的强力为 20% 以下

新 型 乙 烯 系 合 成 纤 维

室井 正

引 言

日本在 10 年前开始制造单纤维(商品名恩維隆),打算研究作为一般纤维材料的新合成纤维。在櫻田和岡村的指导下,研究了以聚乙烯醇和聚氯乙烯作原料的接枝共聚物的乳液紡絲。1962 年进行工业化試驗。暂时定名为 SE 纤维,达到了发展阶段。

一般认为接枝共聚时,原絲、均聚物和接枝共聚物三者并存,而且在主鏈上接有支鏈,其所发挥的性能也不是完全能以原料的单方面性质来衡量的。

乳 液 紡 絲

乳液紡絲制造纤维的方法与溶液法(湿式、干式)和熔融法都是以前所知道的,且进行了很多研究,但是世界各国都没有工业化。乳液紡絲是使悬浮的乳液粒子本身变成連續的絲状,以便由难熔和

难溶的聚合物制造纤维。但是也有以改良纤维为目的,在形成纤维主体的聚合物内添加乳液而进行的乳液混合紡絲。

工业上以水作为乳液介质,有脱水(脱溶剂化)和粒子連續化两个步骤,通常在紡絲时用基质作接合剂。有时将此基质溶解萃取,有时将其保留下来而成为纤维形成体的一部分。关于这方面,岡村^[1]和辻^[2]等都有詳細报告,其他还有许多綜述^[3]。一般以聚乙烯醇、藻朮酸钠和粘胶等作基质。使聚乙烯醇和聚氯乙烯接枝共聚物乳液聚合,用聚乙烯醇作基质进行紡絲。

用熔融挤出法由硬聚氯乙烯制造强度达 30 黛的长絲,但这样的接枝共聚物难以熔融紡絲,又无合适的溶剂,不能进行普通的溶液紡絲。因此由乳液紡絲。接枝聚乙烯醇对所加的基质聚乙烯醇起着媒介作用,形成对聚氯乙烯均聚物非常稳定的紡絲液。下面将要談到作为这种原液系的混和性,即使成为纤维后也会发挥其特性。市售的聚氯乙烯乳液缺乏

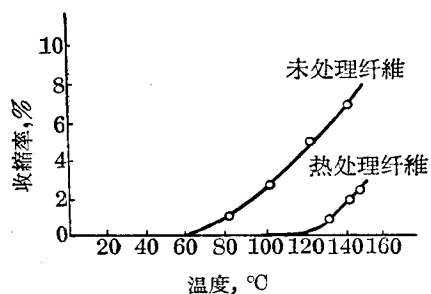


图 9

参 考 文 献

- [1] 岡村, 山下; 日本化学纤维研究讲演集, 12, 60 (1965)
- [2] 原; 高分子, 12, 783 (1963)
- [3] 岡村, 山下, 朝倉; 特願公告 37~12920
- [4] 朝倉, 小林, 室井, 岡村; 高分子年会 (1963, 5)

- [5] 岡村, 朝倉; 特願公告 38~26568
- [6] 堀内, 森, 北丸; 纤学志 15, 78 (1959)
- [7] 白樫, 石川, 宮坂; 高化 20, 673 (1963)
- [8] 朝倉, 酒井, 室井, 岡村; 高分子年会 (1963, 5)
- [9] 朝倉, 干村, 室井, 岡村; 高分子年会 (1963, 5)
- [10] 大杉; 纤维学会志 15, 630 (1959)
- [11] 化纤便覽 38 年 5 月
- [12] 桜田, 辻; 日本化纤研究讲演集, 10, 11, 180 (1954)
- [13] 桜田, 森, 安武; 同上, 12, 76 (1955)
- [14] 桜田, 森, 北丸; 同上, 15, 17 (1956)
- [15] 辻, 北丸他; 日本化学纤维研究所讲演 (oct. 1958)
- [16] 朝倉, 高野, 室井, 岡村; 高分子年会 (1963, 5)
- [17] 辻; ポリビニルアルコール 385 (桜田編, 高分子学会, 1956)
- [18] 朝倉, 北丸, 室井, 岡村; 高分子年会 (1963, 5)
原載[日本]《纤维学会志》1965 年, 第 21 卷,
第 1 期特輯, 26~33 頁

(張礼鈞譯 陆本勉校)

与聚乙烯醇的亲合力,得不到能經受工业紡絲的稳定原液,即使能够紡絲也容易产生原纤状結構损伤等缺点。

乳液紡絲法不用普通聚合→沉淀→干燥→溶解等过程,所以制造成本非常低。

新型乙烯系合成纖維(SE)在原料方面具有占优势的乙烯系工业,制造成本可以降低;在性能方面聚氯乙烯具有热塑性和彈性,而聚乙烯醇具有耐久性(强度)和亲水性,以及作为本紡絲法特性的纖維性质(无皮层結構,染色鮮艳)等。本文要介紹一下这种新型乙烯系合成纖維的性质,并与聚乙醇、聚氯乙烯和丙烯腈系纖維作比較。

聚乙烯醇-聚氯乙烯共聚 纖維(SE 纖維)

SE 纖維使用的乳液是在聚乙烯醇中进行氯乙烯单体的聚合,通过鏈轉移的方式进行接枝共聚^[1],是粒徑很小(在 500 Å 以下)的胶体溶液的半透明物质。

乳液中的聚合物濃度在 40% 以下,在其中添加基質聚乙烯醇,使聚氯乙烯与聚乙烯醇之濃度比为 1:1,进行紡絲,其次进行粒子的連續化处理和殘余聚乙烯醇的縮醛化。紡絲时基質聚乙烯醇为普通湿法紡絲中的脫溶剂化过程,而聚氯乙烯乳液为盐析沉淀,两者的凝固力和凝固速度之間存在差异,所以作为机理来讲有一些問題难以理解,但利用它可获得广泛的纤度。易于获得粗纤度的纖維这一点,作为溶液法是有利的。

紡出纖維的断面結構比維尼隆更加膨脹,是沒有皮层的茧形。单纖維的一般性能如表 1 所示,与聚丙烯腈和聚氯乙烯相比强度为 3 克/綫左右,对日常用途已經足够了。倒是在紡織时(特别是混紡)能否充分利用其相互抱合性却是一个問題。例如,維尼隆虽然具有很高的单纖維强度(6 克/綫),但是与棉紗或人造棉混紡时其强度利用率便大大降低。

图 1 为单纖維强伸度曲綫的一例,楊氏模数等于 600 公斤/毫米²,即介于棉花和羊毛之間,比聚丙烯腈和聚氯乙烯纖維高,而比維尼隆低。另外,施加反复負荷时的彈性性质如图 2 所示,由此求出在强伸度曲綫上的瞬时延伸回复率,并示于图 3 中。由該图可知,在延伸率 2~3% 以下时回复率比較好,但超过这一限度时便急剧恶化。然而从实用观点出

表 1 一般性能

强度(克/綫)	干	3.5~3.0	
	湿	2.4~2.0	
結节强度(克/綫)	干	2.0~1.5	
	湿	25~30	
伸度(%)	干	20~30	
	湿	25~30	
回彈率(%)	伸長 3%	90~95	
	伸長 5%	80~85	
楊氏模数(公斤/毫米 ²)		600~700	
耐磨性	負荷 0.5 克/綫	400	泰維隆 80
	負荷 0.3 克/綫	1800	700
吸湿性(%)	4		标准状态
比重	1.34		
軟化点(°C)		170~180	
耐热水收縮率(%)		3	100°C, 1 小时
耐酸性		强	
耐碱性		强	
耐有机药品性		强	

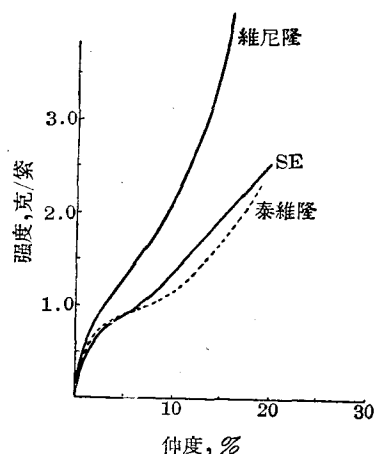


图 1 单纖維的强伸度曲綫

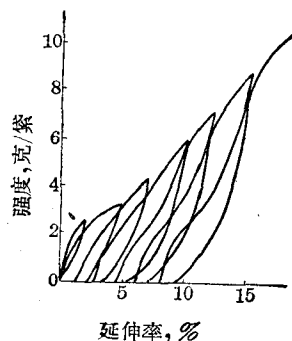


图 2 原纖維的反复負荷延伸曲綫

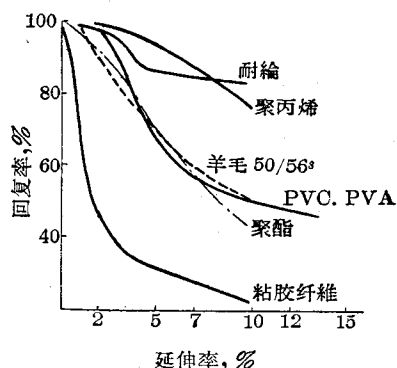


图3 原纤维的瞬时延伸回复率

发,在很大的延伸率下使用的机会不多,所以这一点也不能认为有多大妨碍。关于这方面尚在进一步研究之中。

蜷缩弹性度与其他纤维没有多大差异,SE纤维(3袋)为71、聚酯(3袋)为74、派依纶为47。图4所示的例子,为日本国立纤维工业试验所纺织而成的30支丝的延伸弹性度,其强度利用率为50%^[5]。关于耐磨性由表可知,由于聚乙烯醇部分的作用,其耐磨性比聚丙烯腈和普通聚氯乙烯纤维大,甚至反复摩擦的比例也是:维尼隆2500次,SE纤维2000次,泰维隆1000次,丙烯腈100次。纺织时的耐磨损由于拈度角的问题,在纤维工业试验所试纺时为1400~650。

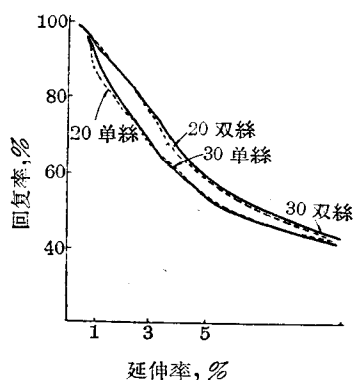


图4 丝的瞬时延伸回复率

图5为作为热性质的干热中的收缩曲线,与普通聚氯乙烯纤维有明显差别。

热收缩性如表2所示,利用聚氯乙烯的热塑性改进了维尼隆的性质。熨烫时的粘附温度如表3所示,远比聚氯乙烯纤维高。总之,热性能可说是与耐纶和开士米纶*相仿。其他还具备难燃性的特点。

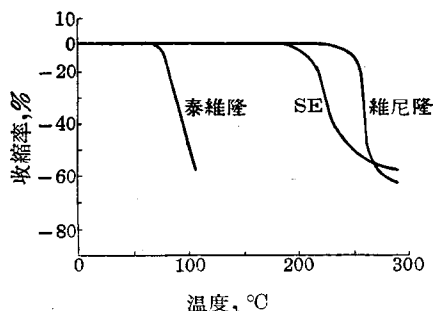


图5 空气中加热时的收缩曲线

表2 热收缩性

纤维	热收缩温度		80°C		130°C	
			SE	维尼隆	SE	维尼隆
开脚度** (%)			11.6	27.4	11.2	20.6
40°C浸渍后开脚度 (%)			27.8	83.3	27.8	50.0
反复浸渍后开脚度 (%)			69.5	88.9	52.5	61.1

表3 粘附温度

测定温度 (°C)	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
粘附状况	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×

○不粘附, △略粘附, ×完全粘附

作为合成纤维吸水率是比较大的,约等于5%。这是一个优点,可以减少使用时的褪色和污化。

除一、二种金属染料以外,可以用许多种染料染色。但阳离子型染料和分散染料的亲和性特别好。通常在常温染色时日光坚牢度在15级以上。而且纤维结构没有皮层,所以染色鲜艳。与其他纤维对比的例子示于表4。

表4 各种染色举例

A 盐基性染料

金胺O125	2%
醋酸	3
土耳其红油	1
染色温度70°C, 1小时, 浴比30倍	

	綢	SE	维尼隆	泰维隆
染色性	A	A	B	E
光泽	A	B	D	D
色相	黄	红黄	紫黄	紫黄

* 即Cashmilon, 丙烯腈共聚物短纤维, 商标名称, 日本制——编者注。

** 因无统一译名, 故仍采用原文——编者注。

B 分散染料

Miketon 坚牢紫 B 2%
肥皂 1克/升
Neogen 阴离子活性剂 1克/升
染色温度 80°C, 1小时, 浴比 30 倍
皂洗 肥皂 3克/升, 处理温度 70°C, 时间 20 分钟

	醋酸纤维	SE	維尼隆	泰維隆
染色性	A	A	B	E
光澤	A	A	C	E
色相	紫	青紫	青紫	淺紫

C 直接染料

苯并紅紫 2%
芒硝 10%
碳酸鈉 1%
Monogen 阴离子活性剂 1%
染色温度 85°C, 1小时, 浴比 30 倍

	棉花	人造絲	SE	維尼隆	泰維隆
染色性	A	A	B	B	E
光澤	C	A	A	D	E
色相	紅	紅	紅	紅	淺粉紅

維尼隆和泰維隆的耐日光性都很好, 同时具有这两种基质的 SE 纤维也有优良的耐日光性。

接枝共聚物的性质在物理方面是根据它的組成比例出現的, 特性大多發揮在化学性质方面, 在耐药品性方面尤其明显。例如, 聚氯乙烯不能耐干洗时所用的三氯乙烯的作用, 維尼隆的耐酸性差, 但作为两者接枝共聚物的 SE 纤维則对三氯乙烯和酸等都很稳定。茲将耐药品性示于表 5。

以上叙述了接枝共聚纤维組成所表現的优点, 但迄今, 高温浴中聚乙烯醇的尺寸稳定性問題尚未

表 5 SE 纤维的耐化学药品性

药品处理 条 件	原强度 (克)	处理后强度 (按原 强度計%)	收縮率 (%)	比 較
苯 常温 24 小时	6.8	92	3.3	泰維隆强度好, 80% 收縮大
38% 硫酸 50°C 5 小时	6.5	88	0.5	維尼隆 溶解
蒸餾水沸 騰 2 小时	7.3	99	5.6	泰維隆强度好, 50% 收縮大

解决, 目前在这一方面已取得成熟的方案, 正在加速进一步解决。关于这一点在利用聚氯乙烯方面的作用最近可望改善。

目前从性能来看, 这种纤维适用于制造針織运动衫等拉毛織物、其他混紡毛織品、地毯、服飾和窗帘等制品。用湿法紡絲得到的纤维不象熔融紡絲法那样具有热塑性, 通常也很难得到粗纤维度。但是用乳液紡絲所得的 SE 纤维可以在这方面具备独特的性能。

参 考 文 献

- [1] 岡村, 山下 日本化学纤维研究所讲演集 12, 60 (1955)
- [2] 辻他 日本化学纤维研究所讲演集 16, 23 (1959)
堀内, 森, 北丸 纤学志 15, 78 (1959)
- [3] 室井 树脂加工 12, 516 (1963)
原 高化志 12, 783 (1963)
- [4] 朝倉 高分子化学 12 年会 38 年 5 月
- [5] 松崎 他 纤工試发表会 38 年 11 月
原載[日本]《化纤月报》1964 年, 第 186 期,
18~23 頁

(陈嘉慎节译 梁光溥校)

聚氯乙烯纖維的乳液法成形

岡村誠三*

摘要 本文介紹了在聚氯乙烯溶液中加入聚乙烯醇作为增稠剂,及聚乙烯醇与聚氯乙烯的接枝共聚物溶液,以硫酸鈉水溶液作为沉淀浴进行成形的新工艺,以及按本法制取纖維的牵伸工艺,可制得比純聚氯乙烯纖維有較高耐热性和染色性的纖維。

聚氯乙烯(PVC)**纖維是所有合成纖維中最廉价的一种,它的缺点是耐热性低,染色性差。

为了改善 PVC 纖維的耐热性及染色性,添加了一定数量的聚乙烯醇(PVA)**作为增稠剂,对 PVC 纖維进行乳液法成形。

要制取紡制纖維用的这些聚合体的均匀混合物是不可能的。因为 PVC 是疏水性聚合体,而 PVA 則是亲水性聚合体。为了增加这两种聚合体的共溶性,并賦予聚氯乙烯以亲水性,故将氯乙烯在 PVA 水溶液中进行聚合。在所生成的亲水性 PVC 乳液中,添加一定量的 PVA 水溶液作为增稠剂,可制得稳定的,且在长时期内不起分层的紡絲液。表 1 列出了在 60°C 下, PVA 上接枝 PVC 后,其效率与分散体介质中 PVA 濃度的关系。

表 1

分散体介质中 PVA 的濃度(%)	接枝共聚物中 PVC 与 PVA 的比值(接枝效率)(%)
0.1	0.67
0.3	4.7
1.0	10.2
3.0	12.7

对两种薄膜(其中一种由共聚物制得,而另一种由純 PVC 制得)的机械性能作了比較。这两种薄膜乳液成形用的增稠剂,均为 PVA 溶液。

表 2 列出了薄膜中 PVC 含量不同时,其断裂强度和伸长情况。

实际上,选择各組份的最适宜濃度和紡絲液的最适宜粘度,是极为重要的。实验表明,紡絲液的粘度和稳定性是取决于聚合度、微粒大小及乳液粘度。

作者采用了含 20% 共聚物(PVA 与 PVC 为 50:50)的紡絲液。紡絲液的粘度按落球時間測定(鋼球直徑 3.2 毫米,乳液柱高 50 厘米)。紡絲液粘

表 2

PVC 的 含量(%)	由 PVC 和 PVA 共聚 物制得的薄膜(透明的)		由 PVC 和 PVA 混合物 制得的薄膜(不透明的)	
	断裂强度 (公斤/毫米 ²)	断裂伸长 (%)	断裂强度 (公斤/毫米 ²)	断裂伸长 (%)
33.3	3.0	379.7	2.0	194.3
40.0	2.5	239.9	2.0	129.3
50.0	2.6	168.0	2.0	47.5
57.0	3.0	78.6	2.2	9.2

表 3

微粒大小 (Å) 温度 (°C)	紡絲液粘度(秒)			
	240	250	500	570
60	46	82	120	252
65	28	52	68	86
70	20	36	48	60

表 4

微粒大小 (Å)	温度 (°C)	放置時間(小时)的粘度(秒)					
		2	3	4	5	6	7
580	60	150	280	凝胶	凝胶	凝胶	凝胶
	65	90	110	130	165	200	250
	70	60	65	75	90	105	130
410	60	100	120	160	210	260	—
	65	40	42	42	46	48	49
	70	24	24	24	24	24	24
300	60	84	92	100	110	120	135
	65	35	35	35	35	35	35
	70	24	24	24	24	24	24

* 作者为 1964 年 4 月日本訪苏高分子化学小組組員。本文系在苏所作講演稿之一——譯者注。

** 为統一起見,改用英文縮寫——編者注。

度与微粒大小之间的关系列于表3。

表4为含有20%共聚物(PVC和PVA比例为50:50)的紡絲液粘度随時間而变化的数据。

实验表明, 紡絲液最适宜粘度不应大于200厘泊, 而微粒大小不应超过500 Å。

乳液成形时的一个最重要的过程, 是乳液微粒变为連續的絲条。

纖維成形的沉淀浴为硫酸鈉水溶液。

将成形的纖維置于自由收縮条件下干燥, 并在干态时于140~230°C范围内进行热拉伸。此后把纖維进行热处理或局部縮醛化处理, 或者将两个工

序依次連續进行。

表5列出了在湿态或干态以及湿态与干态相配合下拉伸过的纖維的某些性能。

从表5可看出, 随着纖維在湿态下拉伸倍数的增加, 干态时的最大可能拉伸倍数就会降低, 因而总拉伸倍数不变, 可拉伸6倍。但是在湿态下增加拉伸倍数后, 纖維强度降低, 同时伸长率增加。

从經過干态或湿态拉伸的纖維表面的电子显微

表 5

拉 伸 倍 数			纤 度 (紫)	强 度 (克/紫)	伸长率 (%)
湿态时	干态时	总 和			
0	6.0	6.0	1.5	3.95	12.5
1.5	4.0	6.0	1.6	2.96	16.7
2.0	3.0	6.0	1.6	2.91	15.7
3.0	2.0	6.0	2.0	2.19	25.6
4.0	不能拉伸	—	—	—	—
6.0	—	—	—	—	—
不能拉伸					



图1 未經热处理的薄膜表面 (PVC:PVA 为 50:50) × 30000

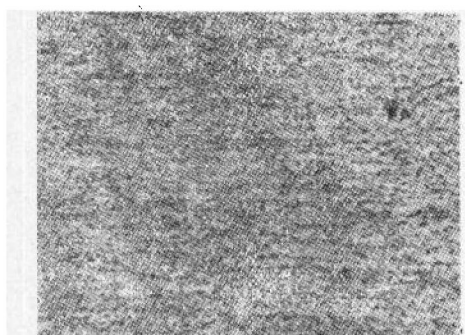


图2 纖維在湿态时于85°C下拉伸5倍后的表面 (PVC:PVA 为 50:50) × 30000



图3 纖維在湿态时于85°C下拉伸5倍和在125°C热处理15秒钟后的表面 (PVC:PVA 为 50:50) × 30000

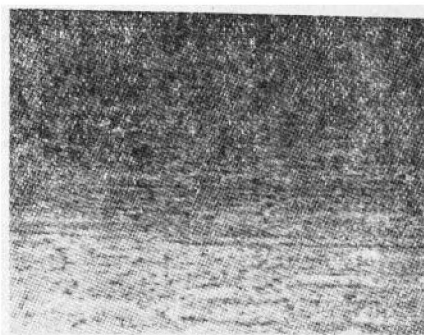


图4 纖維在160~180°C下热拉伸6倍后的表面 (PVC:PVA 为 50:50) × 30000

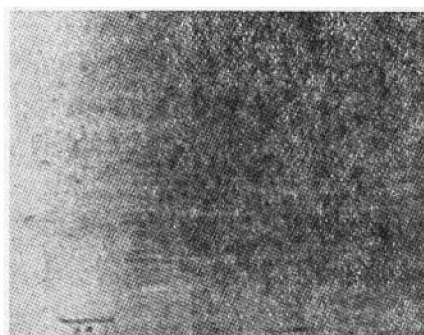


图5 纖維在160°C下热拉伸6倍和在220°C热处理40秒钟后的表面 (PVC:PVA 为 50:50) × 30000