

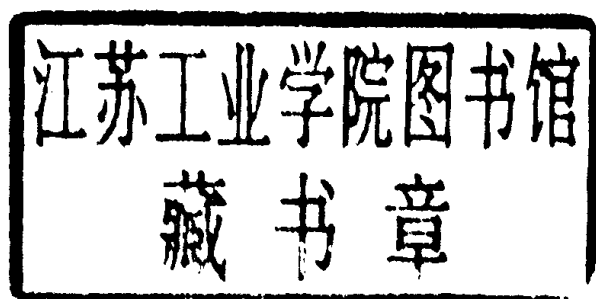
维尼纶生产工艺

6.2

北京维尼纶厂

维尼纶生产工艺

(内部资料)



一九七二年

毛主席语录

工业学大庆。

人类总得不断地总结經驗，有所发现，
有所发明，有所創造，有所前进。

打破洋框框，走自己工业发展道路。

前 言

为适应我国维尼纶工业发展和满足广大职工技术学习的需要，我们组织有关人员编写了这本“维尼纶生产工艺”。

本材料主要取材于我厂六五年八月投产以来的生产实践，同时参考了有关资料，实属维尼纶工艺培训材料。

由于我们对维尼纶生产工艺的认识有限；又各工序编写人员不一，编写后欠缺内容和文字的统一工作，故本材料定存在不少缺点和错误，恳切希望广大读者提出批评指正。

北京维尼纶厂革委会

1972年9月

目 录

前言

第一章 聚乙烯醇 (PVA) 质量指标的意义及其影响

响 1

一、平均聚合度 1

二、膨润度 2

三、着色度 3

四、醋酸钠含量 5

五、残存醋酸基含量 6

六、白度、透明度 8

七、充填比重 9

八、粒度 9

九、单体活性度 10

第二章 原液 11

第一节 水洗 12

一、PVA的混批 12

二、PVA的洗涤 12

三、工艺参数 13

第二节 溶解 20

一、称量 20

二、溶解 20

三、工艺参数·····	21
第三节 过滤脱泡·····	32
一、过滤、脱泡·····	32
二、工艺参数·····	33
第四节 调压槽·····	35
一、过滤调压槽·····	35
二、纺丝调压槽·····	40
第三章 凝固浴·····	45
第一节 凝固浴概况·····	45
第二节 凝固过程原理·····	46
一、凝固性能·····	46
二、选用凝固剂的原则·····	49
三、芒硝的性质简介·····	49
四、使用无水芒硝应注意的问题·····	52
第三节 凝固浴工艺过程·····	52
一、芒硝溶解配制·····	52
二、凝固浴循环·····	59
三、凝固浴透明度控制·····	69
四、凝固浴酸度调节·····	76
五、凝固浴比重调节——蒸发控制·····	92
六、凝固浴温度控制·····	117
七、二浴·····	118
第四章 纺丝·····	122
第一节 纺丝简介·····	122
一、纺丝的任务·····	122
二、纺丝工序的内容·····	122

三、纺丝机的型式·····	124
第二节 纺丝工艺过程·····	128
一、纺丝凝固性能·····	128
二、纺丝凝固浴流量的决定·····	134
三、原液吐出量·····	137
四、纺丝原液的压力·····	141
五、纺丝延伸分配·····	141
第三节 纺丝三大件·····	143
一、喷丝头·····	143
二、烛形滤器·····	146
三、齿轮泵·····	148
第五章 热处理、切断·····	152
第一节 热处理简介·····	152
一、热处理的任务·····	152
二、热处理的内容·····	152
第二节 热处理工艺过程·····	153
一、各烘仓温度的决定·····	154
二、热处理速度、时间和丝束卷绕圈数·····	162
三、纺丝热处理延伸分配·····	166
四、热收缩·····	177
五、热处理的效果，水中软化点·····	179
第三节 热处理工艺的其他问题·····	182
一、半成品纤度·····	182
二、二浴的作用·····	187
三、电源频率波动时的控制·····	188
四、带芒硝热处理·····	191

第四节 切断.....	191
一、切断目的.....	191
二、切断方式及切断设备.....	192
三、切断工艺过程.....	198
第六章 整理（短丝）.....	207
第一节 缩醛化过程.....	207
一、缩醛化反应的原理.....	207
二、缩醛化度的意义.....	211
三、缩醛化后纤维每个单节平均分子量的确定.....	211
四、缩醛化反应过程中量的变化.....	212
五、缩醛化反应的条件.....	214
六、关于树脂化物.....	224
第二节 前后回收过程.....	224
一、设置前后回收的目的.....	227
二、回收原理.....	227
第三节 温水洗过程.....	233
一、各温水洗的作用.....	233
二、中和作用.....	234
三、温水中碱的浓度是怎样制定出来的.....	236
第四节 上油过程.....	237
一、上油目的.....	237
二、油剂作用原理及影响纤维电阻值、 μ_s 和 μ_d 的因素.....	239
三、上油工艺.....	244
第七章 维尼纶成品纤维质量指标的意义.....	246

一、纤度·····	246
二、纤维长度·····	246
三、干强力·····	246
四、湿强力·····	246
五、干强度·····	247
六、湿强度·····	247
七、干湿强比·····	247
八、干伸度·····	247
九、湿伸度·····	248
十、打结强度·····	248
十一、缩醛化度·····	248
十二、水中软化点·····	248
十三、色相·····	248
十四、异状纤维·····	249
十五、扬氏模数·····	249
十六、伸长弹性度·····	249
十七、干热软化点·····	250
十八、煮沸减量·····	250
十九、染色性·····	250
二十、上油率·····	250
二十一、卷缩数·····	250
二十二、回潮率·····	251

第一章 聚乙烯醇 (PVA) 质量指标的意义及其影响

聚乙烯醇的质量指标有很多项，其中最主要的是聚合度、膨润度、醋酸钠含量、残存醋酸基含量等，对维尼纶纤维的生产和质量，都有很大影响，下面分别加以叙述。

一、平均聚合度

标准 1750 ± 50 , ± 75 可使用。

一个聚乙烯醇大分子链 $\text{—CH}_2\text{—CH—}_n$ 所含链段

—CH₂—CH—的个数n，即为聚乙烯醇的聚合度。
|
OH

所谓聚合度高，就是指 n 大，或者说大分子的链很长。聚乙烯醇由大小不一聚合度的分子所组成，一般说聚合度都是指平均聚合度。

随着平均聚合度的增高,大分子链增长,在高温热处理时分子间形成的联结点(氢键)增多。所以纤维的延伸率和强度随平均聚合度的增高而相应提高。但平均聚合度增加到一定程度后,其延伸率和强度所提高的程度也就减小了,如图1。

平均聚合度过高，大分子在延伸过程中就不容易伸直定向，结晶度不容易提高，而使纤维的耐热水性降低。也容易造成热处理生产不稳定。在原液制备过程中会因平均聚合度过高，原液粘度随之增大，造成过滤脱泡困难。

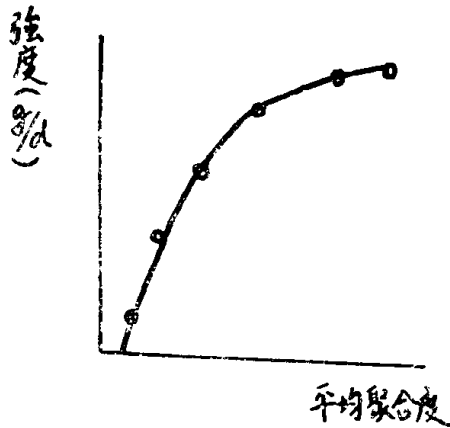


图 1 聚合度对强度的影响

另一方面，平均聚合度愈低，纤维的延伸率和强度愈低，会使热处理时断头、缠辊现象增多，造成生产的不稳定。

聚合度的均匀分布情况十分重要。聚合度分布差的（分布图宽的）就意味着聚乙烯醇中含有较多大小不等的分子（如聚合度900、1100、2000等），即为聚合度均匀分布情况不好。如果平均聚合度是1750，而其中绝大部分趋近于1750左右，我们说这种聚合度均匀分布良好。聚合度均匀分布差的聚乙烯醇，会使纤维的生产工艺很难控制，纤维的成品质量也要下降。

二、膨 润 度

标准： $190 \pm 15\%$

膨润度是指原料聚乙烯醇在水中的膨润程度。它是以重量百分数来表示的。如测定方法所释：

取B克PVA试样，装入布袋内，在 30°C 水中浸15分钟，

再用3000转/分离心脱水机脱水5分钟，然后称重为A克（已减去湿布袋重）

$$\text{膨润度} = \frac{\text{脱水后PVA重A}}{\text{PVA试样重B} - \text{PVA试样重B} \times \text{挥发份}^*} \times 100\%$$

*挥发份是指在105°C时，聚乙烯醇原料中能够挥发掉的物质。其中绝大部分是水份，还有醛类等杂质。挥发份要求在8%以下。因膨润度是指纯PVA的膨润，所以计算时应减去试样PVA中挥发份的重量（B×挥发份）。

聚乙烯醇的膨润度小，则所含醋酸钠不易水洗掉。若膨润度过大，在水洗后会造造成压榨脱水不良，含水率高造成风送困难，同时延长溶解投料时间。

三、着色度

标准：86%以上，84%以上可使用。

着色度是指在有碱的存在下，PVA水溶液经加热后的着色程度。它的测定是将一定重量的聚乙烯醇加入蒸馏水，再加入一定量的NaOH，升温溶解成为溶液（溶液中的PVA浓度5%，NaOH浓度0.5%）。根据在碱性溶液中聚乙烯醇加热发黄的现象，制成的聚乙烯醇碱性溶液，便呈不同程度的色泽。用光电比色计观察此溶液的透光率。与蒸馏水的透光率（定做100%）相比较，所测得的值即为聚乙烯醇的着色度。

着色度低，就是PVA溶液的色泽深，光线透过的少。说明聚乙烯醇中含的着色基团（即羰基 $>C=O$ ）多，也就是聚乙烯醇原料中，具有羰基的乙醛、巴豆醛、丙酮等杂质多。着色度如果低于86%时，则对纤维的色相有影响。下面根据

我厂生产实践举例说明：

1.1968年7月2日聚乙烯醇着色度不合格为83%，其他指标均合格。原液的醋酸钠含量也很稳定（0.19—0.20%），所得纤维的色相如表1

表 1

时间	一浴酸度	二浴酸度	泛黄值*	备 注
6 点钟	0.167 g/l	0.155 g/l	10.64	
7 "	0.168 "	0.147 "	10.97	
9 "	0.178 "	0.150 "	10.97	
11 "	0.163 "	0.141 "	12.13	↓ PVA着色度低
13 "	0.165 "	0.147 "	12.37	
15 "	0.163 "	0.143 "	13.29	

*泛黄值是用泛黄计测得的纤维色相，其数值愈大色相愈差。从上面条件可看出，其他条件都比较稳定，只因着色度低而使纤维色相恶化，当天成品色相1.90—1.95，降为二等品。

2.1970年10月—11月，聚乙烯醇着色度很低，虽然凝固浴调节方面做了很大努力，但纤维色相仍不好，情况如下：

	10月	11月
聚乙烯醇着色度不合格率（%）	2	92
最低着色度	79	69
平均色相	1.87	2.0
		（等外品）

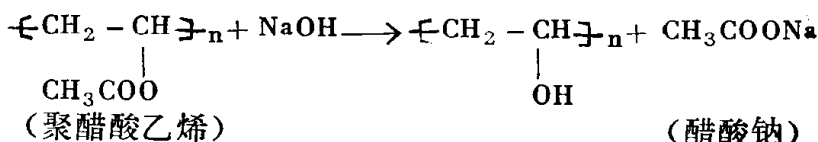
聚乙烯醇着色度愈高愈好，但是只要保持在86%以上，对纤维的色相就没有影响了。

四、醋酸钠 (CH_3COONa) 含量

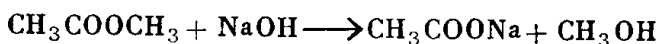
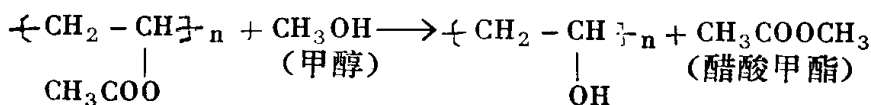
标准：7%以下。

聚乙烯醇中的醋酸钠是在其制造过程中产生的。

聚醋酸乙烯醇解时，一方面与氢氧化钠作用，把醋酸根 (CH_3COO^-) 脱去而生成醋酸钠：

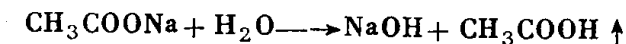


另一方面，聚醋酸乙烯与甲醇作用，脱去醋酸根生成醋酸甲酯，而醋酸甲酯又与氢氧化钠作用生成醋酸钠：

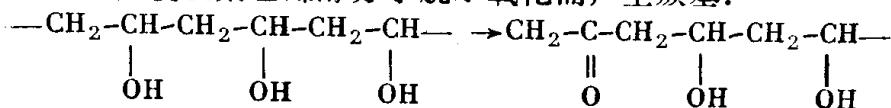


醋酸钠的存在，使纤维在高温热处理时发黄，原因如下：

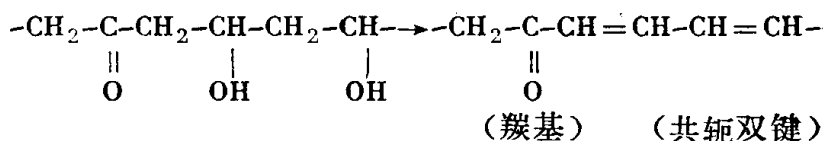
在高温的干燥、予热烘仓中，醋酸钠和水作用生成醋酸和氢氧化钠：



醋酸的沸点是118°C，所以此时就挥发掉了。剩下的氢氧化钠，便使聚乙烯醇分子脱水氧化而产生羰基：



由于羰基的负电性很强，会使其相邻碳原子上的氢原子活泼起来，在高温下，脱水而形成共轭双键：



羰基是个发色基团，当发色基团和共轭双键连在一起时，就会使聚乙烯醇纤维发黄。

因此，在维尼纶纤维生产中，溶成原液之前，就要水洗，尽量使原料中的醋酸钠含量降低，并稳定在一定的范围（ $0.20 \pm 0.04\%$ 对PVA）。未洗掉的这部分醋酸钠，在纺丝成形过程中，用凝固浴中的硫酸中和掉，以免纤维着色。对醋酸钠的工艺控制情况，将在第二章第一节中叙述。

五、残存醋酸基含量

标准：0.2%以下，0.4%以下可使用。

（醇解度：标准99.8%以上，99.6%以上可使用）

聚醋酸乙烯在醇解过程中，如果醇解不完全，就会在聚乙烯醇的分子中残留有醋酸基，一般称为残存醋酸基。

聚醋酸乙烯醇解过程中，醋酸基（ CH_3COO^- ）被羟基（ ^-OH ）取代的数目和原来所有醋酸基数目的百分比，叫做聚乙烯醇的醇解度。剩余的醋酸基数目和原来所有醋酸基数目的百分比叫做聚乙烯醇的残存醋酸基含量。由此可知

残存醋酸基含量 = 1 - 醇解度

残存醋酸基的含量对纤维的延伸率、强度、伸度和耐热水性都有很大影响：

1. 残存醋酸基的存在会妨碍聚乙烯醇大分子之间互相靠紧形成氢键，而使纤维的最大拉伸倍数降低。

当原料中残存醋酸基含量在合格范围0.2%以下，在总延伸6.8倍情况下，生产稳定，简化纺丝时还可延伸到9倍。我们曾经用日本粉末PVA原料，其残存醋酸基含量很高，采用在溶解机内加碱再醇解，以降低其含量。但起初加碱太少，残存醋酸基在0.4%以上，则纤维延伸到6.8倍，就很困难，热处理缠辊断头现象甚多，生产不稳定。后来加碱量较充分，醇解较完全，使残存醋酸基降到0.2%以下，则生产情况大为好转。

2. 随残存醋酸基含量的降低，而使纤维的强度相应提高，伸度下降。可用我厂生产实践做如下说明：

时 间	残存醋酸基 %	测定次数	干强度g/d	干伸度%
13—30/71.11	0.22 [*]	18	5.79	16.66
8—23/72.2	0.10 [*]	16	6.07	16.50

*日本粉末PVA残存醋酸基含量0.4%以上，71年11月国产颗粒PVA为0.15%，两者以1:4混用（袋数比，如以重量比则为1:3）其平均值为0.22%。

*72年2月份使用国产颗粒PVA残存醋酸基含量0.1%左

右。

3. 由于残存醋酸基分子所占空间很大, 会妨碍聚乙烯醇大分子之间的紧密排列, 减小了分子间的作用力, 在高温延伸时, 结晶度难以提高, 也就相应降低了纤维的耐热水性。如表2半成品实验数据:

残存醋酸基 (克分子%)	收缩5%时的温度 (°C)		溶解温度 (°C)	
	* * *		* * *	
	210°C 1分钟	220°C 1分钟	210°C 1分钟	220°C 1分钟
0.20	71	76	86	90
0.41	58.5	68.5	84	88
0.97	52	66	80	85.5
1.58	41.5	60	75.5	82.5
3.07	28	—	67	—

*纤维热处理时的条件

表2 残存醋酸基含量对纤维耐热水性的影响

六、白度、透明度

标准: 90%以上。

将聚乙烯醇筛取55目以下的粉末, 铺在白度计盘中。用光电比色计同以氧化镁制成的标准白度板相比较, 以氧化镁对光的反射率为100%, 所测得的值, 叫做聚乙烯醇的白度。

将一定量的纯净聚乙烯醇和水加进比色管中, 在水浴上