

合 成 纤 维 译 丛

(维 纶)

5-2

上海科学技术情报研究所

毛主席语录

独立自主、自力更生。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

前 言

为了配合当前我国化学纤维工业的飞跃发展，我们着重从日本的专利文献中，选译了有关维纶的资料共二十一篇，其中包括纤维结构的研究、提高纤维拉伸性能的方法、改进纤维的形态稳定性、提高染色性能及耐热水性能、异形喷丝头纺丝及接枝改性等方面内容，汇编成册，供有关生产及科研等单位参考。由于我们的水平有限，缺点和错误肯定不少，希读者批评指正。

本书由上海第十四棉纺织厂有关同志协助编译，并由上海纺织工业学校及北京纺织设计院有关同志协助审稿，在此一并表示感谢。

上海科学技术情报研究所

一九七五年三月

目 录

聚乙烯醇系合成纤维的纺丝和纤维结构	(1)
聚乙烯醇浓溶液的连续脱泡	(23)
聚乙烯醇有色纺丝原液的连续制造法	(28)
用冷水骤冷的方式提高纤维的拉伸性能	(34)
用气体骤冷的方式提高纤维的拉伸性能	(37)
用有机溶液骤冷处理以提高纤维的拉伸性能	(40)
离浴后的纤维与湿度 90% 以下、温度为 10~40°C 的气体接触,提高纤维拉 伸性能	(44)
热拉伸后给以水分提高拉伸性能的方法	(47)
用异形喷丝头纺制纤度 8 黛以上的高强力纤维	(50)
改变喷丝孔的形状纺制圆形结构均匀的纤维	(54)
断面为圆形、结构均匀的聚乙烯醇系合成纤维的制造方法	(58)
高形态稳定性且无失透的聚乙烯醇系合成纤维的制造法	(61)
采用两次缩醛化改善纤维的染色性能, 提高耐热水性能及结节强伸度	(66)
卷曲聚乙烯醇系合成纤维的制造方法	(69)
缩醛化时添加无机氯盐提高纤维的耐热水性	(71)
以除液室为特征的聚乙烯醇系合成纤维丝条的芒硝浴处理方法	(73)
拉伸性优良的干法纺丝聚乙烯醇系合成纤维的制造方法	(75)
聚乙烯醇系合成纤维及成型物的熔融挤压制造法	(78)
聚乙烯醇系合成纤维成型品的制造法	(81)
用甲基丙烯酸酯接枝共聚改善聚乙烯醇系合成纤维的性质	(83)
聚乙烯醇系合成纤维的脱缩醛化方法	(87)

聚乙烯醇系合成纤维的纺丝和纤维结构

前 言

自樱田等^[1]及矢泽等^[2]发明聚乙烯醇到聚乙烯醇纤维的实际使用,已经过了30年,维尼纶开始工业化生产也已20年了。

其间对该纤维进行了很多的基础研究,技术上也得到了显著的进步^[3]。

关于纺丝方面,聚乙烯醇水溶液及其在盐类或有机液体^[4]的水溶液中凝固的湿法纺丝,以及将溶解在水或多元醇中的聚乙烯醇,挤压在空气中凝固^[5]的干法纺丝的研究,其中的一些方法已经工业化。

如仅仅从耐水性方面讲,聚乙烯醇所纺的丝除特殊用途以外,还不能实用,市上所出售的聚乙烯醇纤维,一般在纺丝以后还要进行热拉伸、热收缩处理(热处理)及缩醛化,以提高强度及耐热水等性能^[6]。

维尼纶的制造有几种方法和流程,特别是湿法纺丝工程项目更多。一旦纺丝方法改变,所得纤维其微细结构及性能上也就具有不同的特征^[7],由此可见纺丝工程特别重要。

本文首先叙述聚乙烯醇纤维的纺丝方法,然后讨论热拉伸及热收缩处理的方法。再叙述各种纺丝条件下所制造的纤维,及目前对纤维结构所研究的结果。

维尼纶纤维的制造流程

为了便于理解,首先将纤维制造工程全面地作一说明,下面是湿法纺丝及干法纺丝的代表性制造过程。

图1(a)是以芒硝水溶液作凝固浴的湿法纺丝的例子。首先将聚乙烯醇用高温热水溶解,进行过滤、脱泡、送至纺丝机。在纺丝机上聚乙烯醇水溶液经齿轮泵计量到过滤器,然后经喷丝头以一定的速度压入高浓度的芒硝水溶液中,使其凝固成丝条由凝固浴拉出。此丝条由导辊或罗拉轻度拉伸,按原样或用高温在高浓度的芒硝水溶液中进行2~3倍的拉伸后干燥*。再进行热拉伸和热处理,使纤维具有必要的机械性能及形状稳定性。为提高耐热水性能,在甲醛、硫酸及芒硝的水溶液中进行缩醛化处理,再经水洗。接着为了增进纺纱性能,用油剂上油,最后干燥。湿热拉伸后或热拉伸后,切成一定的长度进行热处理,或是在上油之后进行机械卷曲、切断成短纤维。

纺丝条件的例子,记载在大杉等报告^[8]中,湿法纺丝条件如下:

纺丝机 立式纺丝机,浸浴长1.5米

纺丝条件 聚乙烯醇的聚合度1750,聚乙烯醇浓度15%,凝固浴(硫酸钠420克/升,

* 导辊或罗拉的拉伸及湿热拉伸,因为大多数与纺丝直接连结进行,包括在图1(a)的纺丝中。

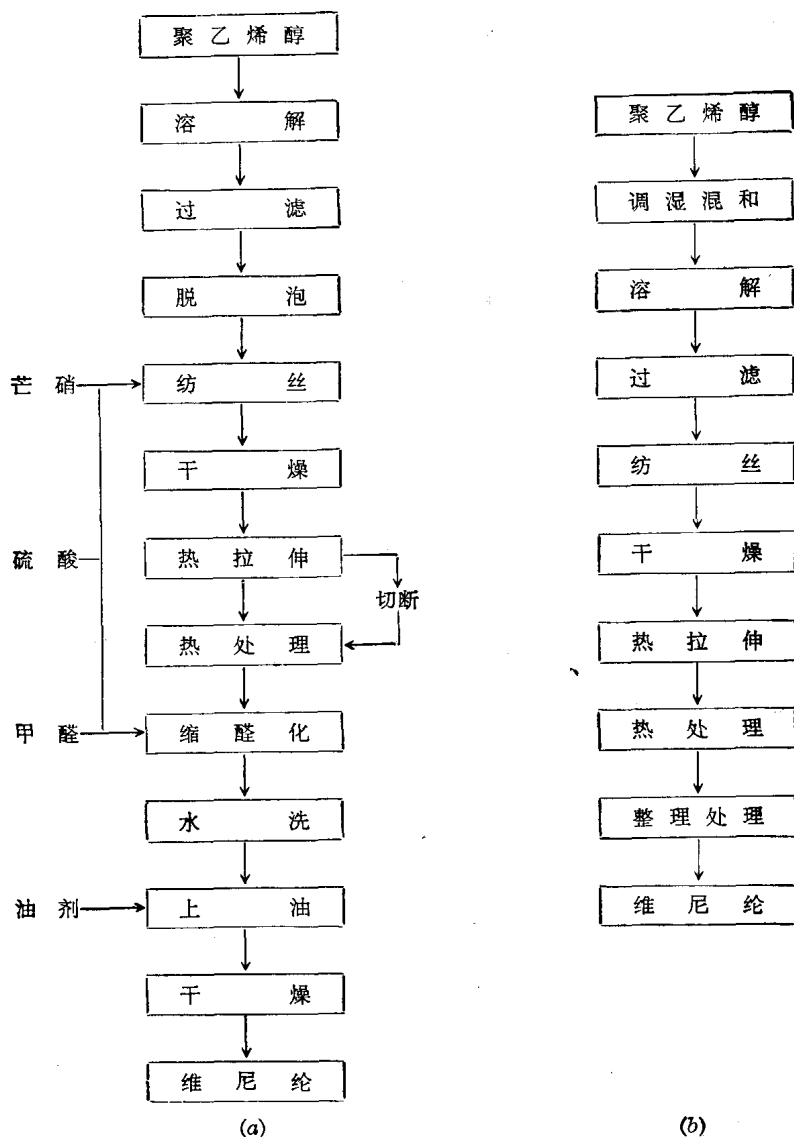


图1 维尼纶制造流程图

45°C), 凝固浴的流速(细径部) 4米/分, 喷丝头孔数 6000*, 孔径 0.08 毫米, 离浴时的纤度 10 策, 离浴速度 6~80 米/分。

拉伸、热处理及缩醛化条件 离浴后的导辊拉伸、罗拉拉伸、湿热拉伸(硫酸钠 310 克/升, 87°C, 浴长 0.8 米), 干热拉伸(空气浴 230°C, 30 秒), 定长热处理(空气浴 235°C, 30 秒), 松弛缩醛化(CH_2O 5%, H_2SO_4 15%, Na_2SO_4 15%, 浴比 50:1, 70°C, 1 小时)。

图 1(b) 为干法纺丝流程的例子, 在干法纺丝中, 通常用挤压器溶解, 过滤后送至纺丝机, 经齿轮泵计量, 以一定的速度挤压在温湿度调节的气流中, 干燥至单丝互不粘着后卷取, 再进行热拉伸、热处理及缩醛化处理, 最后上油。

纺丝条件的例子, 记载在河合等专利^[9]上, 其参数如下:

聚乙烯醇浓度 38~42%, 喷丝头孔径为 0.5 毫米, 孔数 30, 流量 7~10 克/分·30 孔,

* 原文为 600, 估计为 6000 之误——译者注

喷丝头温度 70~80℃, 喷丝头附近的空气温度 40~50℃, 相对湿度 60~85%, 纺丝甬道干燥部的温度 120~150℃, 纤维卷绕速度为 350~650 米/分。

原料 聚乙烯醇

维尼纶制造时, 受聚乙烯醇原料质量的影响很大。如聚合度、聚合温度及聚合转化率, 对纤维的制造条件及纤维性能也有很大的影响, 一般都有记载。可参考纺制纤维用聚乙烯醇标准的文献[10]。

聚乙烯醇的聚合度

通常选用聚合度为 1000~2000 的聚乙烯醇。纺丝时因为要考虑各种因素, 不能离开聚合度的详细研究, 在关于薄膜的实验中^[11], 聚合度在 1500~1900 之间热拉伸倍率及强度最大。一般用低聚合度时, 能够提高纺丝液的浓度, 纺丝条件可以选择的幅度大, 但是机械性能差。用高聚合度的聚乙烯醇时, 可纺丝条件的幅度小, 拉伸困难, 强度低, 但是耐久性提高。改进维尼纶性质的方向之一, 是研究掌握采用高聚合度的聚乙烯醇纺丝^[12~14]。

聚合温度

纺制纤维所用的聚乙烯醇, 是在 60℃ 聚合的聚醋酸乙烯经醇解所得的制品。如用聚合温度更低的聚醋酸乙烯, 制得的聚乙烯醇^[15, 16]膨润度低, 虽不进行缩醛化, 也能获得耐 110℃ 热水的纤维, 但是由于纺丝液不稳定, 容易凝胶化, 不能工业化生产。容易凝胶化的原因, 是 1, 2 乙二醇的含量少, 结晶性高^[16, 17]。

聚合转化率

图 2 表示两种聚合转化率不同的聚醋酸乙烯, 制得聚合度相同的聚乙烯醇水溶液, 其浓度和粘度的关系^[18]。如图中所示, 浓度相同, 聚合转化率为 50% 的聚醋酸乙烯所得的聚乙烯醇的粘度, 比聚合转化率 90% 的低。因此用低聚合转化率时, 比高浓度或高聚合度的聚乙烯醇容易纺丝。

使用低聚合转化率聚醋酸乙烯所得的聚乙烯醇, 制得的纤维耐热水性能良好, 其它性能也良好。这是因为不同的聚合转化率, 聚乙烯醇分子量的分布不同而产生的^[20]。耐热水性能提高, 是由于纤维的热拉伸性能良好, 但是为什么拉伸性能良好还不清楚。目前采用的聚乙烯醇, 是采用聚合转化率为 50~70% 的聚醋酸乙烯醇分解得到的。

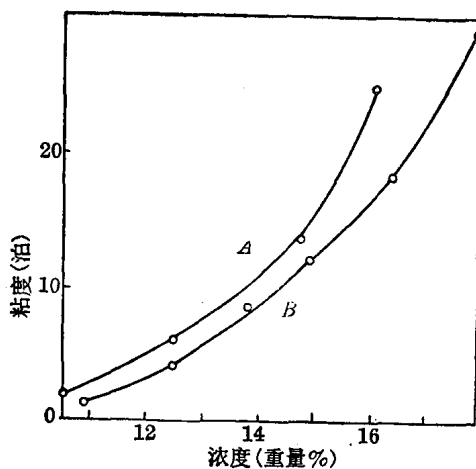


图 2 聚合转化率不同的聚醋酸乙烯所制得的聚乙烯醇水溶液, 其粘度与浓度的关系
A—聚合转化率 90%; B—聚合转化率 50%;
聚合度均为 1700

湿 法 纺 丝

关于湿法纺丝, 已发表了很多文献[3, 6, 21~26], 并介绍了技术内容。下面以理解湿法纺丝过程为主, 叙述研究结果。

纺丝液

纺丝液的研究应该包括纺丝性能及凝固性能的分析,不能仅从聚乙烯醇溶解性或粘度稳定性的良好与否,来说明纺丝液的性能是否良好。

纺丝液的调制 聚乙烯醇的溶解在 100°C 进行,所得的纺丝液经过滤、高温静置数小时进行脱泡,送至纺丝机。通常浓度在 $10\sim 20$ 之间,使之有适当的粘度和浓度,但也可用 $20\sim 30\%$ 的浓度或浓度在 30% 以上的纺丝液。

也有添加改进溶解性能的添加物^[24],用聚乙烯醇的优良溶剂调制纺丝液的例子。

纺丝液的性质 纺丝液的性质,主要以力学的方法进行研究,文中叙述与流动性或凝固现象有关系的粘度、粘弹性、凝胶化等。实际上聚乙烯醇的着色、溶液的 pH、颜料的分散性等,也是纺丝液的重要指标,此处从略。又纺丝液的另一个重要性质是凝固性,关于这一点在纺丝一节内说明。

1. **粘度的性质** 纺丝液形成丝条时,利用其流动的性质。流动性的大小如为粘度,则粘度与纺丝性能之间应该有密切的关系。但是两者定量的关系,目前还很难确定,仅从经验制造纺丝性能最适宜的纺丝液,以此测定粘度并加以控制。

2. **纺丝液的粘弹性** 纺丝液如凝固则流动性就消失。因此粘度的大小只能在达到凝固的过程中表现出来。另一方面,粘弹性则能在凝固终止成为纤维之间测定,因此也能将凝固的整个时期用一个参数来表示。

小野木等^[28, 29]作了聚合度 $1330\sim 2440$ 、浓度 $12\sim 15\%$ 、温度 $20\sim 55^{\circ}\text{C}$ 聚乙烯醇浓水溶液的动力学性质的报告。从中能够知道变形速度、温度、浓度改变时粘弹性的变化。小野木等的研究是以不起凝胶化的溶液进行的。通常的纺丝条件,即对于温度 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、变形速度 $1\sim 10^2$ 秒⁻¹的剪切模数值达到了 $10^3\sim 10^4$ 达因/厘米²。

3. **凝胶化** 纺丝液从喷丝头吐出到凝固浴中,随着脱水凝固的进行,变为凝胶状的析物。此时聚乙烯醇分子间由双重结合而形成网状结构,但是根据凝固当时发生的情况,也将改变所生成的纤维结构。如后所述,凝胶化如考虑先脱水并用苛性钠凝固浴纺丝,则纤维的断面为圆形且是均质^[7]。这种凝胶化的现象对纤维成形机理的关系,比纺丝液稳定性的关系更引人注意。

关于聚乙烯醇的凝胶化,主要是研究水溶液在低温中放置时粘度的上升度^[30~32],很明显地受到醋酸乙烯聚合条件、聚乙烯醇的聚合度、聚合度分布、浓度、异构结合、变性聚乙烯醇^[33],以及各种添加剂的影响^[34]。

凝胶化达到平衡状态时的凝胶弹性率,在完全不发生脱水的浓度 15% 的溶液时,在 6×10^4 达因/厘米²,在浓度 20% 的情况下达到 1.2×10^5 达因/厘米²^[35]。这些值虽也将变形速度考虑在内,聚乙烯醇湿法纺丝时的纺丝张力,发生在大约 10^6 达因/厘米²时,不仅聚乙烯醇分子间生成双重结合,认为也与脱水进行到相当状态的结构有关,可以推测这是纺丝液从喷丝头吐出相当早期的状态。

纺丝

纺丝方法的概要 纺丝方法,用图 3 立式纺丝机^[36]的简图加以说明。从喷丝头吐出的纺丝液,受到按箭头方向导入的凝固浴的作用,凝固成丝条,受牵伸的同时和凝固浴一起从纺丝筒内浮出。在纺丝筒的顶部,丝条离开凝固浴受导辊拉伸或罗拉拉伸送至后道工序。而从纺丝筒顶部溢出的凝固浴浓缩后循环使用。另外也可以采用水平方式纺丝,卧式纺丝机

另有报告^[37~39]。此处从略。

盐类凝固浴的湿法纺丝 此处已涉及纺丝的各个阶段,现就盐类的凝固作用,脱水速度作一说明。关于纺丝条件所得纤维断面形状,以后叙述。

1. 用盐类的纺丝液的凝固性 观察所用盐的种类和纺丝液凝固性关系的方法已有报告^[40]。即规定在间隔为 $0.1N$ 的 10ml 电解质水溶液中,滴下 5% 的聚乙烯醇的水溶液,立即振荡,视溶液发生混浊的最小浓度 n , 取其倒数 $1/n$ 称为凝析力。如乘以盐的饱和浓度,即为最大凝固力 N 。各种盐的最大凝固力值,如表 1 所示。选用芒硝水溶液当凝固浴的理由之一,就是它的凝固力大。

表 1 各种盐类最大凝固力 N 和凝固价 S

盐 类	N	$S(30^{\circ}\text{C})$	$S(80^{\circ}\text{C})$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	8.30	5.84×10^{-2}	4.25×10^{-2}
Na_2SO_4	6.95	4.15×10^{-2}	1.42×10^{-2}
K_2SO_4	2.04	8.29×10^{-2}	1.47×10^{-2}
H_3BO_3	3.98	3.54×10^{-2}	1.52×10^{-2}
ZnSO_4	4.65	18.9×10^{-2}	9.70×10^{-2}
CuSO_4	2.18	11.6×10^{-2}	5.08×10^{-2}
MgSO_4	6.28	13.3×10^{-2}	4.19×10^{-2}
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	6.73	11.4×10^{-2}	5.38×10^{-2}

但是应用在实际的纺丝中,必须将纺丝条件的影响考虑在内。上述的最大凝固力,虽是表示凝固容易度的一个尺度,但是凝固浴的温度一变动,凝固容易度的顺序也就改变了。这是考虑到盐类溶解度的变化、聚乙烯醇分子运动性的变化以及脱水速度变化等的影响。

表 1 也列出聚乙烯醇水溶液在 30°C 及 80°C 中凝固性的不同^[41]。此时的凝固价 S ,是将一定量浓度 10% 的聚乙烯醇水溶液,用各种温度的饱和盐溶液滴定,以聚乙烯醇水溶液发生离析所需的盐液重,表示凝固价 S 的值。明确温度高时,离析所需的盐量少。纺丝时凝固浴的温度高,由于丝条比低温时柔软,看上去凝固似乎缓慢,但是实际上凝固浴的温度高容易凝固。

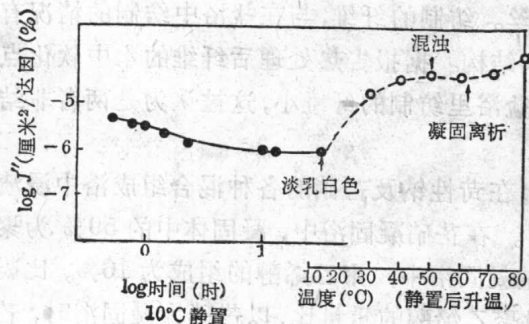


图 4 在芒硝水溶液中聚乙烯醇水溶液凝固情况

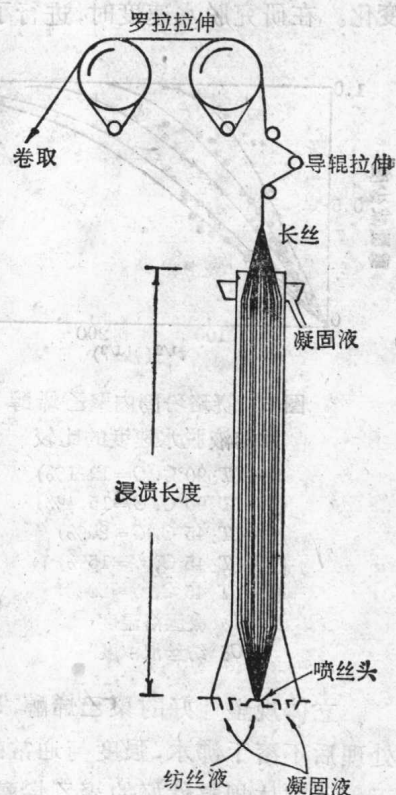


图 3 湿法纺丝机简图

测定凝固价 S , 在滴定途中,即离析前在室温中放置到停止滴定,水溶液随着时间延长而混浊、离析。现在在水溶液透明时就停止滴定,将温度降低 10°C ,测定损失柔量 J'' 与时间的关系,如图 4 所示^[42]。在 10°C 放置 24 小时虽不发生离析,但是提高试料的温

度, J 达到某种水平, 就立刻混浊、离析。放置在室温中, 因为也是离析的溶液, 随升温而离析, 认为是由于凝胶的溶解。从图 4 看出, 如发生凝胶就难离析, 因此选择凝胶化的纺丝条件, 认为可以获得比较透明而且是均质的纤维。又从表 1 的值、图 4 及小野木^[28]等对聚乙烯醇动粘弹性研究的结果, 可以说 J'' 值低的溶液, 就不易发生离析。

2. 脱水速度 盐类的脱水速度和盐类的凝固作用一样, 根据纺丝液或凝固浴的条件而变化。在研究脱水速度时, 进行了下列模型实验。将聚乙烯醇的水溶液装入赛珞玢的筒内,

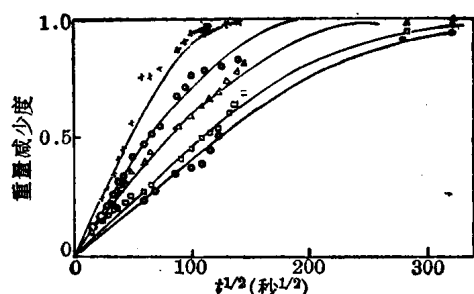


图 5 赛珞玢筒内聚乙烯醇水溶液脱水速度的比较

×—(T: 90°C, C=12.1%)

○—(T: 90°C, C=15.4%)

△—(T: 45°C, C=20%)

□—(T: 45°C, C=15%)

●—(T: 45°C, C=20%)

T: 凝固浴温度

C: 纺丝液浓度

浸渍在各种盐类的水溶液中, 经常测定赛珞玢筒的重量, 这样可以比较脱水速度^[43, 44]。如将各种浓度的聚乙烯醇水溶液, 装入赛珞玢的筒内, 浸渍在 90°C 及 45°C 的饱和芒硝浴中, 可用重量的变化来表示测定的结果。从图 5 可以看出, 芒硝浴的温度越高、或是聚乙烯醇的浓度越低, 脱水的速度就越快。

有机凝固浴的纺丝 曾以甲醇及丙酮作凝固浴进行聚乙烯醇的纺丝。这些有机液体的凝固作用不如盐类。古矢^[4]将聚乙烯醇水溶液用甲醇当凝固浴纺丝, 获得的纤维内部结构致密。这是因为甲醇的凝固力弱, 不会形成坚固的外皮, 芯层的脱水和外皮的形成比较缓慢和均匀, 因此纤维脱水体积的收缩也能顺利进行, 在显微镜下发现形成的纤维的断面是均匀的。

立体规整性好的聚乙烯醇, 以乙二醇作溶剂, 以甲醇作凝固浴^[26, 27]。这种纤维拉伸、热处理后不溶于沸水, 强度与通常的聚乙烯醇纤维比较并不差。此纤维耐热水性能良好, 是由于用了立体规整性好的聚乙烯醇, 并不是凝固浴中使用了甲醇。

松林等^[25]将浓度 10% 的聚乙烯醇二甲基亚砷溶液, 用含有甲醇或大约 20% 的二甲基亚砷的甲醇凝固浴纺丝。拉伸后纤维具有高的结晶度(拉伸倍率 600% 以上, 结晶度 70% 以上)、高的杨氏模数(400 克/策), 强度达 10 克/策。

但这个方法由于有机液体的回收及成本问题, 没有工业化。

苛性钠凝固浴的纺丝 以苛性钠溶液当凝固浴, 纺制聚乙烯醇纤维的尝试, 可查阅专利^[46]。川上等^[7]着眼于聚乙烯醇选择性地结合碱类生成分子化合物, 以及聚乙烯醇在苛性钠溶液中的特异膨润现象, 用苛性钠溶液进行纺丝。纺制的纤维, 与在盐浴中纺制的情况有显著的不同, 纤维的断面完全均匀, 看不到粒状结构。据报告热处理后纤维的水中软化点高, 耐热性良好。纤维的膨润度较同样拉伸率的盐浴里纺制的纤维小, 这被认为是两者非结晶部分的结构不同引起的。

表 2 为将 15% 的聚乙烯醇装入赛珞玢筒内, 在苛性钠及芒硝的各种混合组成浴中浸渍 65 分钟后, 凝固体中苛性钠、芒硝及水的比例^[47]。在芒硝凝固浴中, 凝固体中的 59% 为聚乙烯醇, 水及芒硝分别为 33% 及 8%。在苛性钠凝固浴中, 聚乙烯醇的组成为 16%, 比凝固前的纺丝液只增加 1%。而且凝固浴的组成对聚乙烯醇的重量比, 以芒硝为凝固浴时, 芒硝的浸入约为 14%, 但以苛性钠为凝固浴时, 苛性钠的浸入量约达 130%。从这些结果可

表2 赛璐玢筒内凝固体的分析结果

凝固浴组成		聚乙烯醇	氢氧化钠		硫酸钠		水	
NaOH (克/升)	Na ₂ SO ₄ (克/升)	%	%	%/聚乙烯醇	%	%/聚乙烯醇	%	%/聚乙烯醇
320	0	16.0	21.0	131.0	0	0	63.0	397
216	80	18.7	14.3	71.5	4.3	23.0	62.7	335
60	310	29.7	29.7	13.1	11.8	29.8	54.9	185
0	380	59.0	0	0	8.0	13.5	33.0	56.0

以认为,芒硝浴的凝固是脱水凝固,苛性钠浴则为凝胶化。

利用硼酸的纺丝方法 荒川的报告^[48~50]中指出,在聚乙烯醇纺丝液中,添加少量硼酸,在加氨成为碱性的硫酸凝固浴中纺丝,纤维的透明度提高,如改变pH值,酸性时得扁平的纤维,碱性时得圆形而中空的纤维。又认为聚乙烯醇纺丝液的浓度在19~20%时中空部分消失,凝固浴中如添加硼酸,则得菊形状断面的纤维。

含硼酸的纺丝液一接触碱性凝固浴,硼酸和聚乙烯醇就反应,交链成凝胶状。由于交链,分子不能大幅度移动,脱水时体积的收缩可以均匀进行,所以不会生成粗糙的结构。

湿法纺丝时喷丝头附近丝条的形状 如果了解纺丝液从喷丝头吐出到离浴之间丝条的形状,则可以成为纺丝条件与纤维结构关系上的参考。川上等^[51]用显微镜观察单孔卧式纺丝时纺丝液的流动,研究了喷丝孔附近的膨胀情况、断面形状及结构的变化。明白了皮层、芯部双层结构发生的位置,认为如断面为腰子形的,则在不同的位置观察到的形状不同,对各种凝固条件的纺丝,进行这样的仔细观察,能够获得有用的见解。

湿法纺丝时常因喷丝头堵塞,使丝条断裂,对策之一是在凝固浴中加入表面活性剂。长野等^[52]采用玻璃的喷丝头,对喷丝头内进行观察,发现凝固浴中加入表面活性剂后,由于凝固浴不进入喷丝头内,喷丝头的堵塞就不容易发生。

其它 为了改变纤维的性质,在纺丝液中,混入相溶状态或微粒分散状的其它物质,进行所谓的混合纺丝。例如为了改进染色性,用乙烯吡啶、淀粉等^[52~59];为了改进耐热水性,用变性的骨胶朐、聚丙烯酰胺等;为了改进热定形性,用聚醋酸乙烯、聚乙烯等进行各种混合纺丝。个别的丝由于添加物的性质和采用不同的方法成形,与一般聚乙烯醇的纺丝稍有不同。市上出售的防火纤维是与聚氯乙烯混合纺丝的制品。

干 法 纺 丝

关于聚乙烯醇的干法纺丝,至今有一些综论发表,技术内容非常明确^[70~72]。干法纺丝是将高浓度的聚乙烯醇水溶液,经喷丝头压到温湿度调节的空气中,形成的丝条经干燥后获得纤维的方法。与湿法纺丝不同,纺丝速度快,又因为不用盐类凝固浴,所得的纤维毛丝少。另外,干法纺丝中,因溶剂的蒸发在短时间进行,纺丝条件的控制必须相当严格。

纺丝液

干法纺丝在气体中进行,阻力较小,由于水分蒸发而脱除溶剂。但是从喷丝头喷出的过程中,必须逐步增加支持自重的条件,对纺丝液流变学的性质要求与湿法纺丝不同。这里先

说明干法纺丝纺丝液的调配,然后以流变学的性质为中心说明纺丝液的性质。

纺丝液的调配 纺丝液的溶解多数采用挤压器进行,含水率一定的聚乙烯醇按原样溶解挤压。因为以后不容易调节浓度,所以水分要严格控制,使溶解后聚乙烯醇的浓度一定。这里的水分是使聚乙烯醇膨润,预先充分混和后,送到挤压器。控制挤压器的温度很重要,必须适当选择。特别是从料的进口与出口的温度梯度特别重要,温度低在挤压器内引起脱水,过高则熔融液引起逆流,或在螺杆和套筒之间聚乙烯醇产生干燥。又为了纺丝液中不含气泡,还进行了除去气泡的设计^[73~75]。在挤压器溶解的纺丝液,经过滤机去除杂质后,送到纺丝机,经计量泵计量后从喷丝头挤压到纺丝筒内。

纺丝液的性质 干法纺丝的纺丝液,从喷丝头喷出后,即具有相当的伸长特性,尤其是成为丝条后,具有耐牵伸的性质很重要。因此必须了解高浓度聚乙烯醇水溶液粘弹性的变形速度、温度及浓度的相互关系等,以及丝条在纺丝筒内可能的变形情况。下面叙述与纺丝液的粘弹性有关系的一些性质。

粘度的性质 纺丝液的粘度通常在几百泊到数千泊之间,根据纺丝条件而选择。如前所述,粘度是可纺性的标志,在干法纺丝中更为重要,因此纺丝液的粘度要严格控制。当纺丝液浓度高时,即使粘度相同,经验证明其可纺性仍不相同,可纺性除粘度外,还受粘弹性及流动性的影响。

纺丝液的粘弹性 纺丝液经过纺丝过程变成细的纤维,如果考虑不可逆的流动过程,在成为问题的变形速度区域中,对全部变形的流动变形的比例,希望是在比可逆的粘弹性变形的比例更大的状态。实际上以纺丝筒中的丝条来定量地观察这些情况是不容易的。但是实验室的研究则是可能的,在较宽的温度、频率范围中,测定聚乙烯醇高浓度溶液的动态粘弹性所得的数据,可以用以下的方法处理。即将动态粘弹性的测定结果,以柔量表现, J_0 为瞬间弹性变形的柔量, η_0 为牛顿粘度,复数动态柔量的实数部分及虚数部分如下所列。

$$J' = J_0 + J_1'(\omega)$$

$$J'' = J_1''(\omega) + 1/\omega\eta_0$$

这里 J_1' 和 J_1'' 是依赖变形速度的贮存和损失的柔量, ω 是角速度。在纺丝液的情况时,通常 J_0 可以忽视,写成 $J' = J_1'(\omega)$,从 J_1' 计算 J_1'' 求 $J'' - J_1''$,则成为 $\frac{1}{\omega\eta_0}$ 。 $J_1'' = \frac{1}{\omega\eta_0}$ 时,作出 J_1'' 和 ω 的关系曲线,能够得到近似斜率 -1 的直线。 J_1'' 在非可逆的变形中,又 J_1' 是以可逆变形为基础的。为了纺丝性良好,希望流动性好,也就是要 J_1'' 几率大的溶液,又为了耐自重及牵伸,丝条不拉断,必须要有适当 J_1' 成分的溶液。又 J_1' 及 J_1'' 的温度、变形速度的相关性不同,则浓度及聚合度的相关性亦不同。例如 $J_1'' \sim \omega$ 的关系,按聚合度有很大改变,但是 $J_1' \sim \omega$ 的关系,则不大受聚合度的影响。考虑这几项,就能决定各个几率适当值的纺丝条件。而实际的纺丝是属于拉伸大变形的现象,必须采用拉伸的粘弹性系数。这一点以后再叙述。

纺丝的流动性 如上所述,解析动态粘弹性的测定结果,能够了解变形的样式,但是实际测定中,必须亲自实验。关于在流动中研究纺丝液粘度及流动时弹性变形量变形速度的关系等各种性质最简便的方法,是用孔的长度比较短的喷丝头进行流动性的测定。

河合^[76]以表观粘度与剪切速度的关系表示了纺丝液的流动性,据报导粘度的剪切速度相关性,根据聚乙烯醇制造时聚合方法等条件而改变,在剪切速度相关条件少的情况下容易

纺丝。从上述纺丝液的动态粘弹性及动态粘度和稳定流粘度的关系来考虑,认为在对全变形的流动变形几率大的条件下,粘度的剪切速度相关性应当小,这样纺丝性才良好。用毛细管的流动实验,虽以剪切作主要现象,但是与纺丝性那样的拉伸的主要现象如何相适应,还有探讨的必要。下面就也可以称为拉伸粘度的 Trouton 粘度来进行考虑。

Trouton 粘度 定量地进行由蒸发而发生的液体拉伸实验是不容易的。如能由计算来推测则比较便利。例如将 Bernstein 等^[77~79]的大变形理论适用于单纯的拉伸时,使用纺丝液的缓和分布关系,求拉伸应力,以变形速度的比例,就能计算 Trouton 粘度^[80]。根据使用 Bernstein 理论的 Zapas 式^[81],因为计算的剪切粘度与实测值很一致,这样计算的 Trouton 粘度,起了观察纺丝性或纺丝张力的作用。

膨化 在喷丝头的出口,一发生膨化,纺丝液通过喷丝头时所受的分子定向效果不仅消失,而且由于液体的流动一减速,提高了纺丝的牵伸,影响到纤维的性能。聚乙烯醇在干法纺丝中,因为按情况能观察到膨化,此地特作说明。

Spencer^[82]将粘弹性液体从孔径 D 的喷丝头挤压出来时膨化大小作 D_e ,和壁面上剪切应力 τ 与刚性率 G 的比 $\frac{\tau}{G}$ 的关系可以下式表示。

$$\frac{D_e}{D} = 1 + C \cdot \frac{\tau}{G}$$

对聚乙烯醇水溶液进行挤压实验,当浓度为 40% 时,在 100°C、90°C 及 80°C 时系数 C 值,分别为 0.42, 0.45 及 0.48。如果知道挤压条件,用这些值能够推测膨化的大小,如测定膨化的大小,就能晓得纺丝液的弹性性质。

纺丝

纺丝方法概述 干法纺丝机的简图如图 6 所示^[83]。图中 E 是纺丝区, D 是干燥区。纺丝液从喷丝头 1 挤出。喷丝头附近的空气用挡板 2 围住,喷丝头的传热、丝条放出的水分,由加热器 4 加热,或由夹缝 3 的开闭调节温湿度。丝条因首先通过调节温湿度的气流,由于急剧的冷却或干燥不立即固化,容易流动,经牵伸而变细。变细的丝条连续通过高温、低湿的干燥区,当纤维干燥至相互不粘着时,进行集束并卷绕。干燥区由蒸汽夹套 7 加热或将干燥空气由 8 吹入,由 9 出口,保持高温、低湿。

纺丝条件和纺丝液的可纺性 河合^[84]以卷绕的可能最大牵伸来表示纺丝液的可纺性,以聚乙烯醇的水溶液进行可纺性的测定。其它条件一定,卷绕的最大牵伸随喷丝头孔径变大、粘度降低(仅 300 泊以上)、吐液量降低而增大。如图 7 表示随喷丝头孔径的增大,最大拉伸也增大。由此可见,纺丝液的粘度及吐液量一定,使用大孔径的喷丝头,其最大牵伸也变大。

纺丝条件和纺丝原液性质的关系 在干法纺丝中,丝条的成形按纺丝、干燥的顺序进行,但在丝条未固化的纺丝部分,丝条强烈地受到必须支持自重条件的限制。因此不能如湿法纺丝那样大幅度地改变纺丝条件,但是也研究了纤维的纺丝条件和纺丝状态与所得纤维性质的关系。河合等^[85]以各种条件研究纤维的含水率、双折射($\Delta\eta$)、充实度*

* 表示纤维断面圆度的尺度,此值越大断面越近圆形。

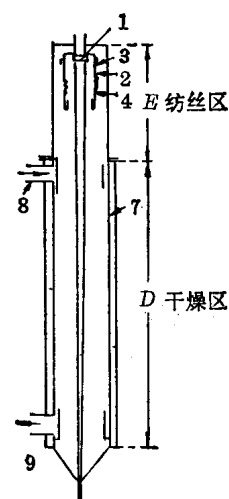


图 6 干法纺丝机简图

1—喷丝头; 2—挡板;
3—夹缝; 4—加热器;
7—蒸汽夹套; 8—干燥
空气吹入口; 9—干燥
空气出口

及纺丝时牵伸，研究了纺丝区及干燥区丝条的性质如何随纺丝条件而改变。图 8 表示纺丝液粘度改变时上述性质的改变。

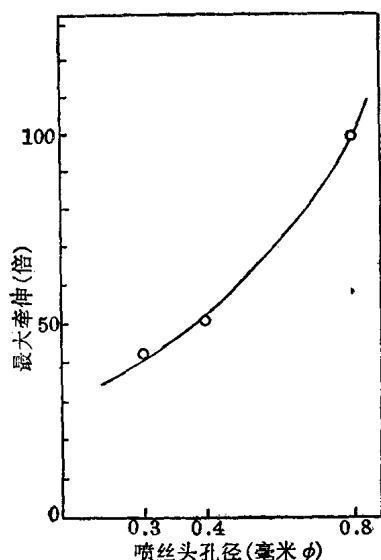


图 7 喷丝头孔径与最大牵伸的关系
纺丝液粘度为 300 泊(90°C);
吐出速度 0.4 毫升/分·孔

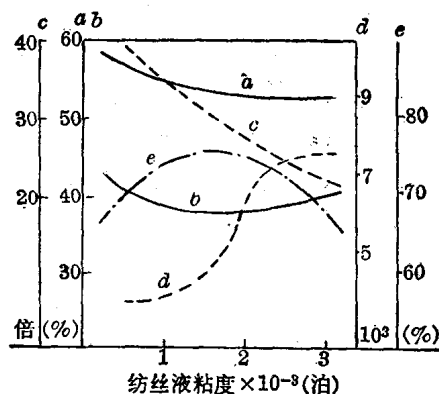


图 8 纺丝液粘度与纤维含水率(a—纺丝区, b—干燥区)、牵伸(c)、双折射(d)及充实度(e)的关系

α 是通过纺丝区后丝条含水率的变化, b 是在干燥区所出现的丝条含水率的变化。 c 是牵伸、 d 是双折射、 e 是充实度的变化。曲线 b 为干燥后丝条的含水率, 当纺丝液粘度变高时, 含水率变大, 这也许是粘度高时由于外皮形成的影响, 干燥缓慢的缘故。双折射是纺丝液粘度高时比较大, 可以认为是外皮进行定向的结果。又纺丝液的粘度在 1500 泊附近, 充实度最大, 这是由于纤维内外层干燥均匀化, 这点以后再作说明。

聚乙烯醇衍生物的纺丝 为了改进染色性能, 可以采用聚乙烯醇的衍生物纺丝。如部分胺化的聚乙烯醇进行干法纺丝^[71]。这种纺丝虽然根据衍生物的种类改变一些条件, 但是目前所述的, 与这些情况大致还是配合的。

以有机液体当溶剂的干法纺丝 以多元醇及乙烯脲作溶剂, 能够将聚乙烯醇进行干法纺丝^[5]。此时聚乙烯醇的浓度可以在 60% 以上, 纺丝速度能提高到 300~500 米/分。而且纺丝后就已经高度结晶化, 在纤维中可以看到球晶组织^[86]。残留在纤维中的溶剂对聚乙烯醇有增塑作用, 因此纺丝时有容易热拉伸的特征^[87]。纺制的纤维强度和杨氏模数等性能, 比用水为溶剂采用干法纺丝的纤维更为优良, 但成本高, 还不能工业化。

拉伸、热处理及缩醛化

拉伸及热处理概述

虽然在纺丝过程也进行拉伸, 但是纺丝后, 还要进行导辊、罗拉、湿热拉伸或干热拉伸等。拉伸后的纤维虽具有一定的机械性能, 但是还缺乏形态的稳定性。李等^[88]提出用热处理的方法改进聚乙烯醇在温水中的形态稳定性, 经热处理聚乙烯醇虽能作为实用的纤维, 但是在

耐热水性能方面还不够理想,因此还要进行缩醛化。

关于聚乙烯醇纤维的拉伸

纺丝牵伸 如纺丝过程的牵伸过大,则纺丝以后的拉伸性能就差,所以纺丝过程牵伸不能太大^[8]。

各种拉伸方法的比较 纤维的拉伸方法如图3所示,有导辊及罗拉的拉伸,在高浓度的芒硝水溶液中的湿热拉伸,以及在空气中加热拉伸的干热拉伸。在实际上,这些方法是相互配合进行的。关于各种拉伸方式的比较,(a)由于拉伸而使强度上升的比例,干热拉伸稍大,湿热拉伸与罗拉拉伸没有显著的不同;(b)拉伸率,罗拉拉伸率最低,干热拉伸与湿热拉伸率有显著的差别。因此对纤维最高强度的影响,可按干热拉伸>湿热拉伸>罗拉拉伸的顺序排列;(c)导辊拉伸所加的强度越大,同一拉伸率时其强度也越大,又导辊拉伸越大,以后的拉伸率虽然降低,但是拉伸前的强度大,最高拉伸率上所得的强度也大^[89]。为提高拉伸效果,充分进行导辊拉伸,再进行最大限度的罗拉拉伸和湿热或干热拉伸比较好。

湿热拉伸 通常在罗拉拉伸后的纤维,立即导入高浓度的芒硝或其它盐类水溶液中进行。温度则选择在室温与120°C之间的适当温度,浸渍长度1~2米,芒硝浓度一般比凝固浴的低。关于湿热拉伸的研究认为有下列一些情况^[90~92]。a)湿热拉伸所得纤维的性质,不受拉伸条件变化的影响,仅受拉伸率的支配。b)随湿热拉伸率的增加,强度上升,延伸度下降。拉伸时弯曲的大分子伸展,但是不发生相互滑动。c)湿热拉伸后的纤维受纺丝条件的影响。如拉伸倍率相同,纺丝液的浓度及凝固浴的浓度越高,则纺丝速度大,纤维的强度就越大。湿热拉伸热容量大,用廉价的盐类水溶液当介质,其优点是在短时间内能够获得均匀的拉伸,但温度高于120°C时,拉伸就比较困难,因此拉伸倍率不如干热拉伸时那么高。

干热拉伸 纺丝后经罗拉拉伸后,或湿热拉伸后的纤维,按原样或水洗、干燥后进行干热拉伸。加热通常采用电热器或红外线加热器,或用热风进行加热。拉伸温度为220~230°C,拉伸时间选择在30秒到2分钟之间。拉伸方法大多数是在速度不同的两对罗拉之间,调节一定温度的空气作介质进行拉伸。

纤维在两对罗拉间拉伸时,要考虑罗拉间纤维的张力一定。河合等^[93]作了拉伸实验,张力一定,改变温度,做了许多曲线。图9为实测的结果。从图9知道纤维温度的上升(如描绘温度-时间平面的点线),产生这样的变形(沿着点线垂直所立的面和拉伸曲面的交线)。在张力一定的基础上,随温度的不同,最大拉伸度在

100~160°C之间,虽然随着温度提高有增加的趋势,但是在160~210°C的范围内,即使改变温度,变化也不大。温度在210°C以上拉伸度就变大。这种拉伸度急速加大的温度,在适应由差热分析中结晶溶解的吸热开始温度上有很大的意义。而且图9所示的拉伸倍数和拉伸时间关系曲线是卷曲曲线。这样大的变形情况,在拉伸实验中,因为纤维的结构改变,张

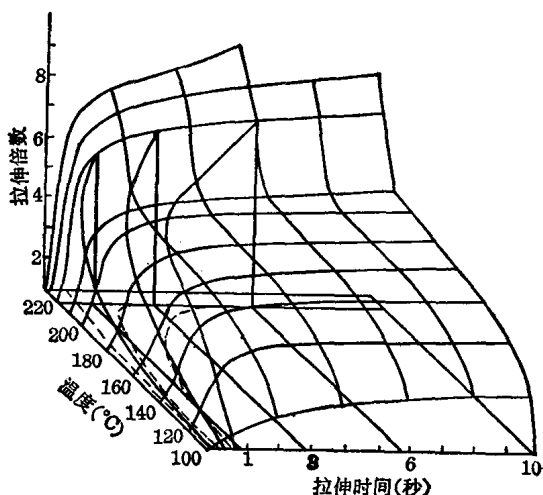


图9 拉伸温度及拉伸时间与拉伸倍数的关系

力和拉伸度的比例也改变,理论的处理就困难。

但是图 9 实验中的变形,如果与流动的变形有关,即使将大变形的线形性脱开也考虑在内,时间长的一侧,曲线应该以接近直线的形状继续增加。实际上认为结晶熔解等大结构很难起变化的 100°C 或 120°C 的拉伸倍数-拉伸曲线中,在时间长的一侧几乎与拉伸时间轴成平行,不大发生流动变形,这样的倾向可看到 200°C 。先前引用的湿热拉伸说明 b) 中,曾说过不发生分子间的相互滑移,但在 120°C 以下的湿热拉伸中,也许是这样的伸长方法。进行干热拉伸因变形量大,常常假设为流动的非回复变形结构。从图 9 看,至少在这样张力的基础上,认为是非回复的变形结构是没有理由的。

拉伸倍率和纤维的强度 一般纤维的强度随纺丝或纺丝以后拉伸的有效伸长而提高。关于湿法纺丝的纤维的拉伸率和强度的关系,几乎与拉伸方式无关,根据总拉伸倍率呈直线上升^[8]。

热处理 一般纤维热拉伸后,在比拉伸温度更高的温度 $225\sim 240^{\circ}\text{C}$ 定长,或进行热收缩处理。这种热处理又称为热定形处理。从耐热水性看,控制百分之几的收缩处理比定长热处理更合适^[94]。如表 3 所示,收缩在 9% 之内,比重及双折射随热收缩增大而加大,吸水率则下降^[95]。热收缩率超过 10% 则取向度下降,耐热水性及强度等性质降低。百分之几的热收缩能缓和拉伸的变形,同时认为结晶是热力学稳定状态再配置的结果。热处理温度如接近聚乙烯醇的熔点,收缩处理和定长处理的热固定效果差距就少。这是因为在高温中,即使是定长的热处理,由于分子链的微布朗运动剧烈,发生微细的弛豫,使变形缓和达到类似收缩的效果^[96]。

表 3 收缩热处理 X 光分析及物理量的变化

收缩率 (%)	比 重	吸水率 (%)	双 折 射 率	X 光 分 析	
				半宽度 $H(^{\circ})$	(020) 的外观半宽度
0	1.3195	17.3	0.041	9.9	1.00
9	1.3215	14.5	0.042	9.0	1.03
18	1.320	16.2	0.042	13.5	1.07
27	1.319	19.7	0.039	17.6	1.11
35	1.319	20.6	0.037	20.7	1.15

缩醛化 聚乙烯醇纤维的缩醛化,最初研究的有液相法和气相法两种^[97],但只有前者实现了工业化。一般用甲醛或苯甲醛缩醛化。常用的催化剂是硫酸,在水溶液中进行反应,若添加芒硝或甲醇,可以防止纤维膨润^[98]。

缩醛化度虽约有 30%,X 光图样几乎和缩醛化前一样,这说明缩醛化反应主要发生在无定形区^[99]。由核磁共振的研究,明确了顺式的甲醛比反式的甲醛更容易形成^[100]。

又用高浓度的甲醛溶液缩醛化,在醛化度不变的情况下,用酸处理,对乙二胺的溶解性能改变了,酸处理之前不溶;而酸处理之后可溶。从这里可以推测在分子间发生的缩醛化。可溶性的纤维其机械性能、耐热水性能、卷曲等物理性能也起变化,因此缩醛化反应的重要性也是值得注意的。

纤维结构

纤维的结构根据光学显微镜、电子显微镜及X光分析所研究的结果归纳如下。

光学显微镜观察的结果

如纺丝一节中所述,凝固首先发生在表面,因此纤维内外层结构的不均匀性是客观存在的。又纤维的微细结构影响其物理性质。这里首先叙述由光学显微镜观察的微细结构。

断面结构 图10为市场上出售的具有代表性的湿法纺制的聚乙烯醇纤维的剖面的光学显微镜照片。断面为弯曲的哑铃形,有明显的双层结构,即所谓的皮-芯结构。皮层致密,芯层则有很多空隙^[104]。

断面形状和皮-芯结构,根据纺丝条件而改变。用低浓度的芒硝浴或采用高聚合度的聚乙烯醇纺丝,则纤维的断面接近圆形。提高凝固浴温度或纺丝液聚乙烯醇浓度,断面有充实和均匀化的倾向。见图11及图12^[105]。纺丝液酸性或碱性,用碱性或酸性凝固浴纺丝,纤维断面也成圆形^[106]。

将纺丝后的纤维用水、温水或芒硝水溶液膨润后干燥,芯部结构致密,外观上双层结构消失,可得透明的纤维^[107,108]。

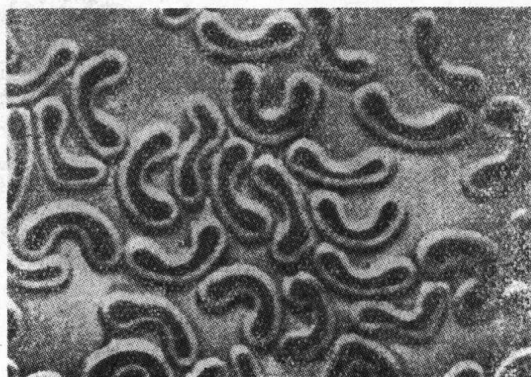


图10 代表性湿法纺丝纤维的断面
[纺丝液浓度15%,凝固浴芒硝
浓度420克/升,温度45°C]

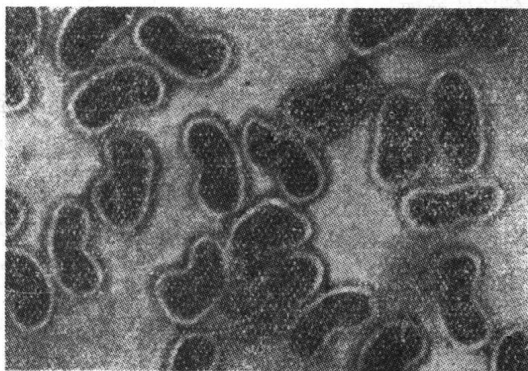


图11 芒硝浓度300克/升
的凝固浴纺制的纤维断面



图12 70°C的温度凝
固浴纺制的纤维断面

用苛性钠水溶液或有机液体当凝固浴纺丝,纤维不出现皮-芯结构,大体上为均质纤维^[4,7]。苛性钠浓度在200~350克/升时,断面呈圆形,浓度超过400克/升则呈腰圆形。以有机液体当凝固浴时,断面多数是圆形。

在纺丝液中添加硼酸,用碱性凝固浴纺丝,则得均质而中空的纤维^[48,49]。图13为用氨、以碱性硫酸水溶液作凝固浴所纺的纤维的断面。关于添加硼酸纺丝时纤维断面详细情况见硼酸纺丝一节,这里从略。其它湿法纺丝纤维的断面,也已在纺丝一节中叙述。