

高分子量全水解聚乙烯醇干湿法 纺纤维的制备与性能

刘赛^{1a}, 高强^{1b, 2}, 王阳毅^{1a}, 葛明桥^{1b}

(1. 江南大学 a. 纺织服装学院; b. 生态纺织教育部重点实验室 江苏 无锡 214122;

2. 复旦大学 聚合物分子工程国家重点实验室, 上海 200438)

摘要: 文章选用聚合度为 3 500、全水解(醇解度 99.9%)的聚乙烯醇(PVA)为原料,以二甲基亚砜(DMSO)作为溶剂,以一定比例的甲醇和异丙醇混合溶液为凝固浴,采用干湿法纺丝方法制备出综合性能良好的 PVA 纤维。通过对纺得的初生纤维进行形态和拉伸力学性能的测试,研究了纺丝液的 PVA 质量分数和凝固浴组分对 PVA 纤维性能的影响。在实验范围内的最佳条件下,PVA 初生纤维表面光滑无沟槽,断裂强度最大可达到(1.1±0.04) cN/dtex。同时,热处理后,PVA 纤维的断裂强度提高到(3.7±0.2) cN/dtex,热稳定性也增强。

关键词: 聚乙烯醇(PVA); 二甲基亚砜(DMSO); 干湿法纺丝; 拉伸性能; 高强度纤维

中图分类号: TS102.524 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2018)05-0012-06 引用页码: 051103

Preparation and properties of high-molecular-weight fully hydrolyzed polyvinyl alcohol fiber spun via dry-wet spinning

LIU Sai^{1a}, GAO Qiang^{1b, 2}, WANG Yangyi^{1a}, GE Mingqiao^{1b}

(1a. College of Textiles and Clothing; 1b. Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University,

Wuxi 214122, China; 2. State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular

Science and Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200438, China)

Abstract: Polyvinyl alcohol (PVA) fibers with good comprehensive performance was prepared via dry-wet spinning by using PVA raw materials with a degree of polymerization of 3 500 and a hydrolysis degree of 99.9%, using dimethyl sulfoxide (DMSO) as the solvent for PVA, and using the mixed solution of methanol and isopropanol as the coagulation bath. Morphological and tensile mechanical performance was test to investigate the effects of PVA concentration in spinning solution and solvent volume ratio in the coagulation bath on the performance of PVA fibers. As a result, the tensile strength at break of the as-spun fibers with smooth surface can reach (1.1±0.04) cN/dtex under the optimal conditions in the experimental range. Meanwhile, after thermal treatment, the tensile strength at break increased to (3.7±0.2) cN/dtex with an improved thermal stability.

Key words: Polyvinyl alcohol (PVA); dimethyl sulfoxide (DMSO); dry-wet spinning; tensile property; high strength fiber

聚乙烯醇(PVA)是一种白色无味的高聚物,溶

于水,水温越高溶解度越大^[1]。聚乙烯醇还可溶于二甲基亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺等有机溶剂。聚乙烯醇纤维相对于传统用作高强高模材料的聚乙烯纤维有很多特别的地方,因为PVA可以形成分子内和分子间氢键,所以PVA纤维熔点高达245℃,高于PE纤维^[2]。PVA纤维的机械性能良

收稿日期: 2017-08-31; 修回日期: 2018-03-27

基金项目: 国家重点研发计划子课题项目(2016YFB0302901-3)

作者简介: 刘赛(1992—),男,硕士研究生,研究方向为聚乙烯醇固体材料的降解。通信作者: 高强,副教授, qiang.gao83@gmail.com。

好、耐酸碱性好、分散性较好^[3],纤维强度高、耐冲击性好,断裂比功大、易于黏接、价格低廉^[4]。因此 PVA 纤维主要在增强材料领域得到应用,首先是用作水泥、石棉板或陶瓷建筑材料的增强,此外也用在树脂基增强材料领域和防弹增强材料领域^[5]。

PVA 纤维的纺丝方法中目前应用较为广泛的有湿法加硼纺丝法,高亚宁等^[6]在 PVA(1799) 纺丝溶液中添加硼酸,采用湿法纺丝和分段拉伸工艺制备出了超高强度 PVA 纤维,断裂强度达到 20.0 cN/dtex; GU 等^[7]以醇解度 88% 的 PVA 为原料,在纺丝液中加入质量分数 0.3% 的硼酸,以 DMSO 和水为溶剂,得到了断裂强度达到 20.4 cN/dtex 的 PVA 纤维。还有使用凝胶纺丝方法的,日本可乐丽公司用凝胶纺丝法得到的 PVA 类纤维“K-II”纤维产品的断裂强度达到 14.0 cN/dtex^[8]。还有使用熔融纺丝方法的,徐德根等^[9]采用水和多元醇类化合物(TPOH)作为复合改性剂,也实现了 PVA 纤维的熔融纺丝,并对纺丝工艺进行了详细的研究,得到了断裂强度达到 20 cN/dtex 以上的 PVA 纤维。此外还有近年新兴起来的干湿法纺丝方法,即将干法纺丝和湿法纺丝结合起来的化学纤维纺丝方法(简称干湿纺)。干湿法纺丝可以纺较高黏度的纺丝原液^[10],从而减小溶剂的回收及消耗,同时其成型速度较快,所得纤维结构均匀,横截面近似圆形,强度和弹性均较优良,染色性和色泽较好。干湿法纺丝是将纺丝溶液从喷头中压出,先经过一段气体(一般是空气)层(气隙),然后进入凝固浴,纺得的纤维表面光洁无沟槽。近年来开始有对采用干湿法纺丝方法纺制 PVA 纤维的研究^[11],但是以高分子量全水解的聚乙烯醇为原料纺制 PVA 纤维的纺丝还未见报道。本文以高分子量全水解的聚乙烯醇为原料,以 DMSO 为溶剂制备纺丝原液,以甲醇和异丙醇混合液为凝固浴,采用干湿法纺丝方法制得初生 PVA 纤维,通过力学拉伸测试测得初生 PVA 纤维的断裂强度,再采用扫描电子显微镜观察初生 PVA 纤维的表面形态。

1 实验

1.1 主要药品与仪器

聚乙烯醇(PVA,聚合度为 3500 左右,醇解度为 99.9%,日本可乐丽株式会社),二甲基亚砜、无水甲醇和异丙醇(国药集团化学试剂有限公司),针筒、21 号平头针头(日本泰尔茂株式会社),NDJ-9S 旋转黏

度计(上海平轩科学仪器有限公司),单纤维拉伸试验机(日本岛津制作所)。

1.2 纺丝实验

1.2.1 纺丝液的制备

称取一定量的 PVA 聚合物,在 60 °C 温度下溶解在一定量的 DMSO 中,加热搅拌至澄清透明,静置脱泡,获得均匀透明的纺丝原液。

1.2.2 凝固浴制备

在凝固浴槽中按一定比例加入甲醇和异丙醇,混合均匀,制成凝固浴。

1.2.3 纤维样品的制备

将配制的纺丝原液加入针筒中,针头与凝固浴距离为 5 cm,在注射泵均匀挤压下到凝固浴中成型。待原液完全凝固后,均匀卷绕到滚筒上。图 1 是 PVA 纤维样品制备流程示意图。

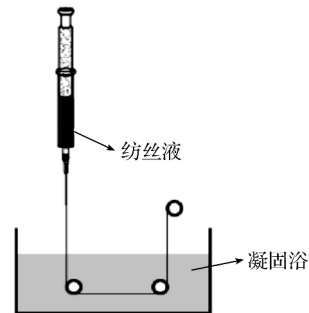


图 1 PVA 纤维样品制备流程示意

Fig. 1 Preparation flow chart of PVA fiber

本实验需要制备两组不同的试样:第一组是在保证凝固浴相同的条件下(采用无水甲醇为凝固浴),对质量分数分别为 8.0%、8.5%、9.0%、9.5%、10% 的 PVA 溶液进行干湿法纺丝,通过拍摄各个样品的扫描电镜图,观察比较后确定整体外观形态最好的样品,记下对应的纺丝溶液质量分数作为最佳质量分数;第二组是在选定最佳 PVA 质量分数后,改变凝固浴中无水甲醇与异丙醇的体积比例(分别为无水甲醇:异丙醇=1:1、2:1、3:1、4:1、5:1)进行纺丝。纺得的初生纤维在真空干燥箱中干燥 8 h。

1.2.4 样本表征

原液黏度表征:将纺丝用溶液预留 15 mL 左右,30 °C 下在旋转黏度计中测定黏度。比较不同质量分数纺丝原液的黏度差异。

表面形态表征:将干燥后的纤维截取一段制样,用扫描电子显微镜对纤维表面形态进行表征。

纤维断裂强度表征:试样长度为 2 cm,以 2 cm/min 的拉伸速度测试,同一样品测试 20 次取平均值。

2 结果与分析

2.1 原液质量分数对黏度及纤维表观形态的影响

影响原液黏度的因素有原液温度、原液质量分数、溶液组成及物质分子结构。随着原液质量分数的上升,原液黏度总体呈上升趋势,PVA原液质量分数与黏度关系如图2所示。

图3是原液质量分数为8.0%、8.5%、9.0%、9.5%、10.0%的PVA初生纤维样品的SEM图,可以清晰地看到以DMSO为溶剂所纺出的PVA初生纤维表面光滑,没有沟槽,随着质量分数增大,纤维表面有略微的变化,光滑程度有所增加。这表明在一定范围内,随着PVA原液质量分数的增大,纤维表面光滑程度呈现增大趋势。结合原液质量分数对黏度及原液质量分数对纤维表观形态的影响,在一定范围内纺丝原液黏度越大,所纺得的初生纤维的表观形态越好。(f)是以水和醋酸为溶剂配置的质量分数为10%的PVA溶液为纺丝液,以无水甲醇为凝固浴所纺得的初生纤维样品的SEM图。通过比较(e)和

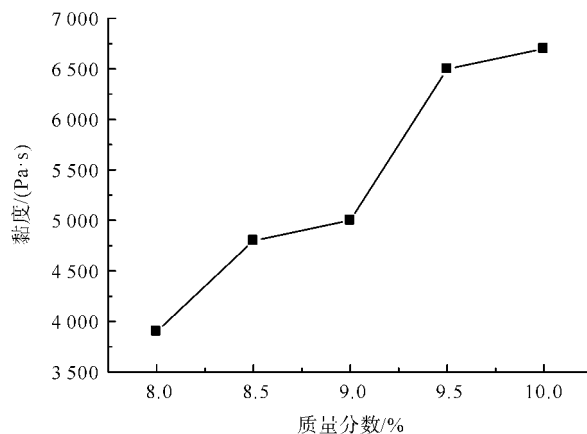


图2 PVA原液质量分数与黏度关系
Fig.2 Relationship between concentration and viscosity of PVA solution

(f)可以看出,以水和醋酸为溶剂纺得的初生纤维表面有明显沟槽,很不光滑,而以DMSO为溶剂纺得的纤维表面非常光滑,几乎没有明显沟槽,这表明溶剂对纺得的初生纤维表观形态影响很大。

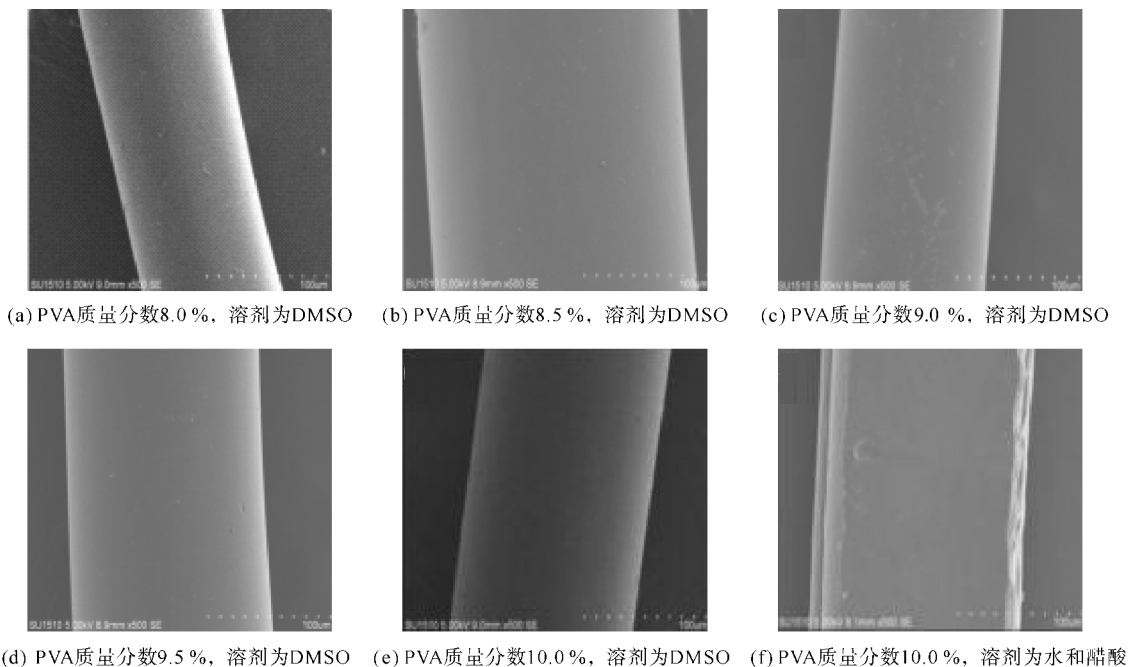


图3 不同质量分数PVA初生纤维SEM图

Fig.3 SEM images of raw fibers with different concentrations of PVA

2.2 不同凝固浴对纤维表观形态的影响

通过比较不同质量分数PVA原液纺得初生纤维SEM图,可以发现随着聚乙烯醇纺丝原液的质量分数增大,纺出的初生纤维光滑程度逐渐增大。为了探讨凝固浴中加入的异丙醇量对纤维表观形态的影响,考虑到可纺性等因素,选定原液质量分数为

9.0%的PVA溶液进行纺丝,改变异丙醇与无水甲醇的比例,分析不同比例的无水甲醇和异丙醇配置而成的凝固浴对纤维表观状态的影响。图4中(a)(b)(c)(d)(e)分别是凝固浴中异丙醇和无水甲醇比例为1:1、1:2、1:3、1:4、1:5时纺出的PVA纤维样品的SEM图。从图4可以看出,随着凝固浴中异丙醇

含量的减少,纤维表面光滑程度先增大后减小,在异丙醇和无水甲醇比例为 1:3 时,表观形态最好,说明凝固浴中异丙醇含量的变化对纤维外观形态和平均直径有一定程度的影响。

通过比较图 4(e)(f)与图 3(e)(f),可以发现在以 DMSO 为溶剂的前提下,图 4 中(e)以无水甲醇和异丙醇的混合溶液为凝固浴,(f)以无水甲醇为凝固

浴所纺得的初生纤维表面形态都较好。而图 3 中(e)以 DMSO 为溶剂,(f)以水和醋酸的混合液为溶剂,纤维表观形态出现较大差异。由此可知,在其他条件一致的情况下,配置纺丝液所用溶剂的类别对所纺得初生纤维的表观形态的影响占主导地位,因此以 DMSO 为溶剂对于干湿法纺出表观形态优良 PVA 初生纤维至关重要。

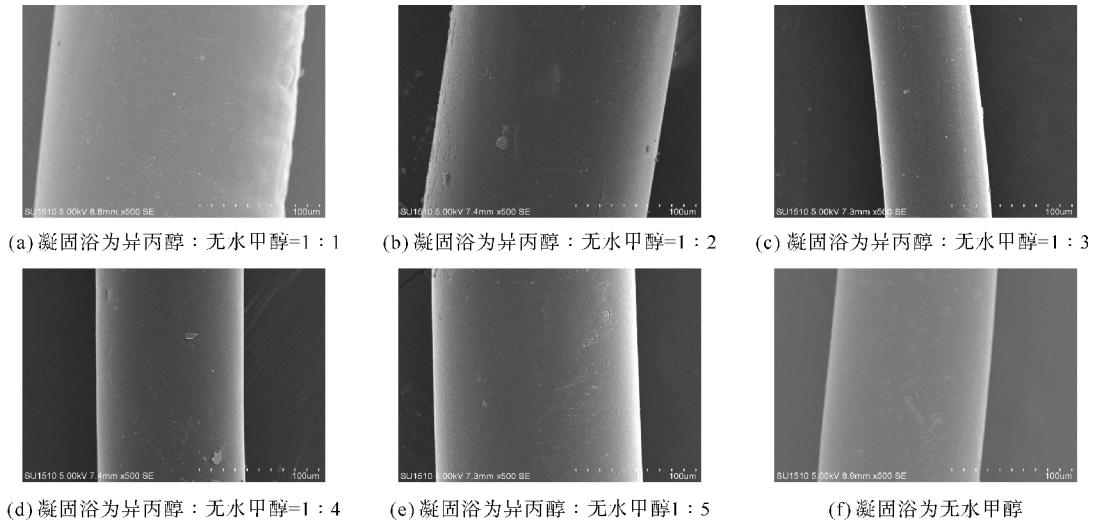


图 4 9.0% 的 PVA 原液在不同凝固浴中纺得的初生纤维 SEM 图

Fig. 4 The SEM images of the raw fibers from 9.0% PVA solution obtained from different coagulation bath

2.3 原液质量分数对初生纤维断裂强度的影响

以 DMSO 为溶剂制备的 PVA 纺丝液所纺得的 PVA 初生纤维具有很高的伸长率,纤维能够被拉得很长,并且所纺出的初生纤维的断裂强度也较良好。图 5 为选定 DMSO 为溶剂,无水甲醇为凝固浴,改变原液质量分数所得到的初生纤维的断裂强度与原液质量分数大小的关系。由图 5 可以看出,质量分数为 8.5% 的 PVA 原液纺得纤维的断裂强度最小,质量分数为 8.0%、9.0%、9.5% 的 PVA 原液纺得的断裂强度较大。说明 PVA 初生纤维的断裂强度与 PVA 纺丝原液质量分数大小不是呈正增长关系。事实上,在一定范围内随着纺丝原液质量分数的增大,纺丝液从针头的挤出过程发生了复杂的变化,所得到的初生纤维的力学性能相应会发生不规律的变化。因此在纺丝原液质量分数逐渐增大的过程中,初生纤维的断裂强度并不是随之增大。

2.4 凝固浴对初生纤维断裂强度的影响

图 6 为选定 PVA 纺丝原液质量分数为 9.0%,改变凝固浴中无水甲醇和异丙醇的比例,所得到的纤维强力与无水甲醇和异丙醇的比例的关系。分析图 6 可知,当无水甲醇和异丙醇比例为 3:1 时,纤维

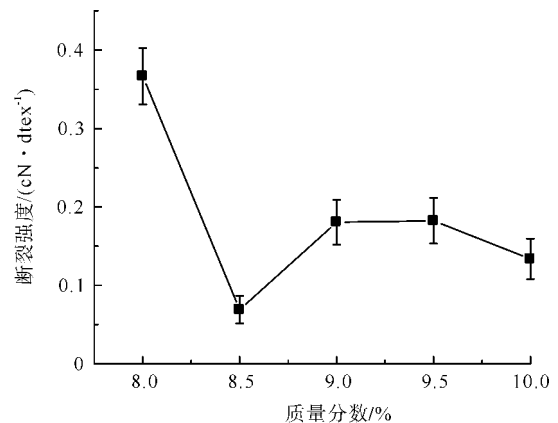


图 5 不同质量分数 PVA 原液纺得纤维的断裂强度变化

Fig. 5 Breaking strength variation of fibers spun from PVA solutions with different concentrations

的断裂强度最大,为(1.1 ± 0.04) cN/dtex。在一定范围内随着凝固浴中无水甲醇含量的增加,纺出的初生纤维断裂强度先增大,达到一个较高的值后,开始出现减小的趋势。这个与初生纤维表观形态随着凝固浴中无水甲醇和异丙醇的比例的变化趋势一致,说明在选定 PVA 纺丝原液质量分数的情况下,在凝固浴中无水甲醇和异丙醇的比例改变的过程中,得到的初生纤维表观形态越好,其强度性能也越优良。

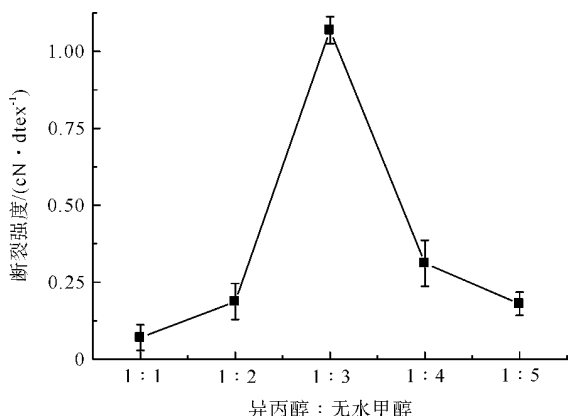


图6 在不同凝固浴中所纺纤维的断裂强度变化

Fig. 6 Breaking strength variation

of fibers spun in different coagulation bath

完全水解的PVA初生纤维通过热处理可以去除纤维中的结合水,提高纤维结晶度,进而提高纤维强度^[12]。将实验范围内具有最高断裂强度的初生纤维在180℃下热处理10min后发现纤维物理性能得到明显提高(表1)。纤维的断裂强度提高到(3.7±0.2)cN/dtex,在90℃水中浸泡30min的失重也由热处理前的(75±5)%下降到(0.6±0.2)% ,有利于应用。同时从图7中也可以看到,热处理后PVA纤维开始热分解,失重的温度也从225℃延迟50℃,达275℃,热稳定性得到提高。

表1 热处理前后PVA纤维的物理性能

Tab. 1 Physical properties of PVA fibers before and after heat treatment

性能	热处理前	热处理后
熔点/℃	215	218
结晶度/%	33	38
拉伸断裂强度/(cN · dtex ⁻¹)	1.1 ± 0.04	3.7 ± 0.2
90℃水中浸泡30min的失重/%	75 ± 5	0.6 ± 0.1

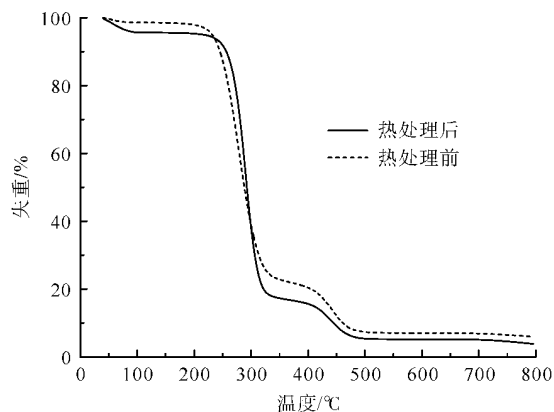


图7 热处理前后PVA纤维的热失重曲线

Fig. 7 TG curves of PVA fibers before and after heat treatment

3 结论

采用高分子量、完全水解的PVA为原料,以DMSO为溶剂,以无水甲醇为凝固浴的干湿法纺丝方法可以得到表面纯净光滑的PVA初生纤维。随着PVA原液质量分数的增大,原液黏度逐渐增大,纤维表面光滑程度也呈现增大趋势。结合初生纤维的断裂强度随PVA原液质量分数大小的变化趋势,考虑可纺性因素,选定纺丝原液质量分数为9.0%。

在凝固浴中加入异丙醇后,随着凝固浴中异丙醇含量的减少,纤维表面光滑程度先增大后减小,在异丙醇和无水甲醇比例为1:3时,表观形态最好,说明凝固浴中异丙醇含量的变化对纤维外观形态有一定程度的影响。同时,在一定范围内随着凝固浴中无水甲醇含量的增加,纺出的初生纤维断裂强度先增大,在异丙醇和无水甲醇比例为1:3时达到最大值后开始减小。因此,选择DMSO为溶剂,异丙醇和无水甲醇凝固浴比例为1:3的混合溶液,此时所纺得的PVA初生纤维断裂强度达到(1.1±0.04)cN/dtex。同时,热处理后,PVA纤维的断裂强度增加到(3.7±0.2)cN/dtex,热稳定性也增强。

参考文献:

- [1]高慧慧. 聚乙烯醇合成及聚合度调控研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
GAO Huihui. Study on Synthesis and Polymerization Degree Control of Polyvinyl Alcohol [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [2]SALAMONEJ C. Polymeric Materials Encyclopedia [M]. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- [3]曹海. PVA纤维混凝土损伤演化声发射监测及破坏机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
CAO Hai. Study on Damage Evolution, Acoustic Emission Monitoring and Failure Mechanism of PVA Fiber Reinforced Concrete [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [4]周国泰,施楣梧,徐闻. 高强高模PVA纤维的研究现状及在防弹复合材料中的应用[J]. 纺织学报, 1999, 20(3): 178-180.
ZHOU Guotai, SHI Meiwu, XU Wen. The present research situation of high-tenacity and high-modulus PVA fiber and its application in ballistics composite material [J]. Journal of Textile Research, 1999, 20(3): 178-180.
- [5]朱寅. 高强高模聚乙烯醇纤维的制备及其过程中大分子缠结的研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.

- ZHU Yin. Molecular Preparation of High Strength and High Modulus Polyvinyl Alcohol Fiber and in the Process of Study of the Entanglement [D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [6]高亚宁,史志杰,薛智刚. 超高强度聚乙烯醇纤维的生产工艺研究[J]. 合成纤维, 2006, 35(6): 36-38.
GAO Yaning, SHI Zhijie, XUE Zhigang. Study on the production process of extra high tensile strength polyvinyl alcohol fiber [J]. Synthetic Fiber in China, 2006, 35(6): 36-38.
- [7]GU J Y, JOO S E, JAE L Y, et al. Effect of gel spinning accompanied with cross-linking using boric acid on the structure and properties of high-molecular-weight poly(vinyl alcohol) fiber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(3): 1733-1738.
- [8]胡绍华,章悦庭. 可乐丽公司的新产品: 可乐纶 K-II 纤维[J]. 国外纺织技术, 1997(9): 6-9.
HU Shaohua, ZHANG Yueting. New product of Kuraray company: Cola Lun K-II [J]. Textile Technology Overseas, 1997(9): 6-9.
- [9]徐德根,阳知乾,李林. 等. 拉伸对熔纺聚乙烯醇纤维结构形态的影响[J]. 合成纤维, 2014, 43(12): 1-4.
XU Degen, YANG Zhiqian, LI Lin, et al. Effect of drawing process on the morphology of melt-spun poly fibers [J]. Synthetic Fibers in China, 2014, 43(12): 1-4.
- [10]XIA X, WANG J, WANG H, et al. Numerical investigation of spinneret geometric effect on spinning dynamics of dry-jet wet-spinning of cellulose/[BMIM]Cl solution [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(38): 43962.
- [11]沈亚平,贾二鹏,严翔,等. 空气层高度对干湿法纺聚乙烯醇初生纤维结构的影响[J]. 合成纤维工业, 2016, 39(1): 19-22.
SHEN Yaping, JIA Erpeng, YAN Xiang, et al. Effect of air gap height on structure of as-spun polyvinyl alcohol fiber prepared by dry-wet spinning [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2016, 39(1): 19-22.
- [12]GAO Q, TAKIZAWA J, and KIMURA M. Hydrophilic nonwovens made of cross-linked fully hydrolyzed poly(vinyl alcohol) electrospun nanofibers [J]. Polymer, 2013, 54(1): 120-126.