

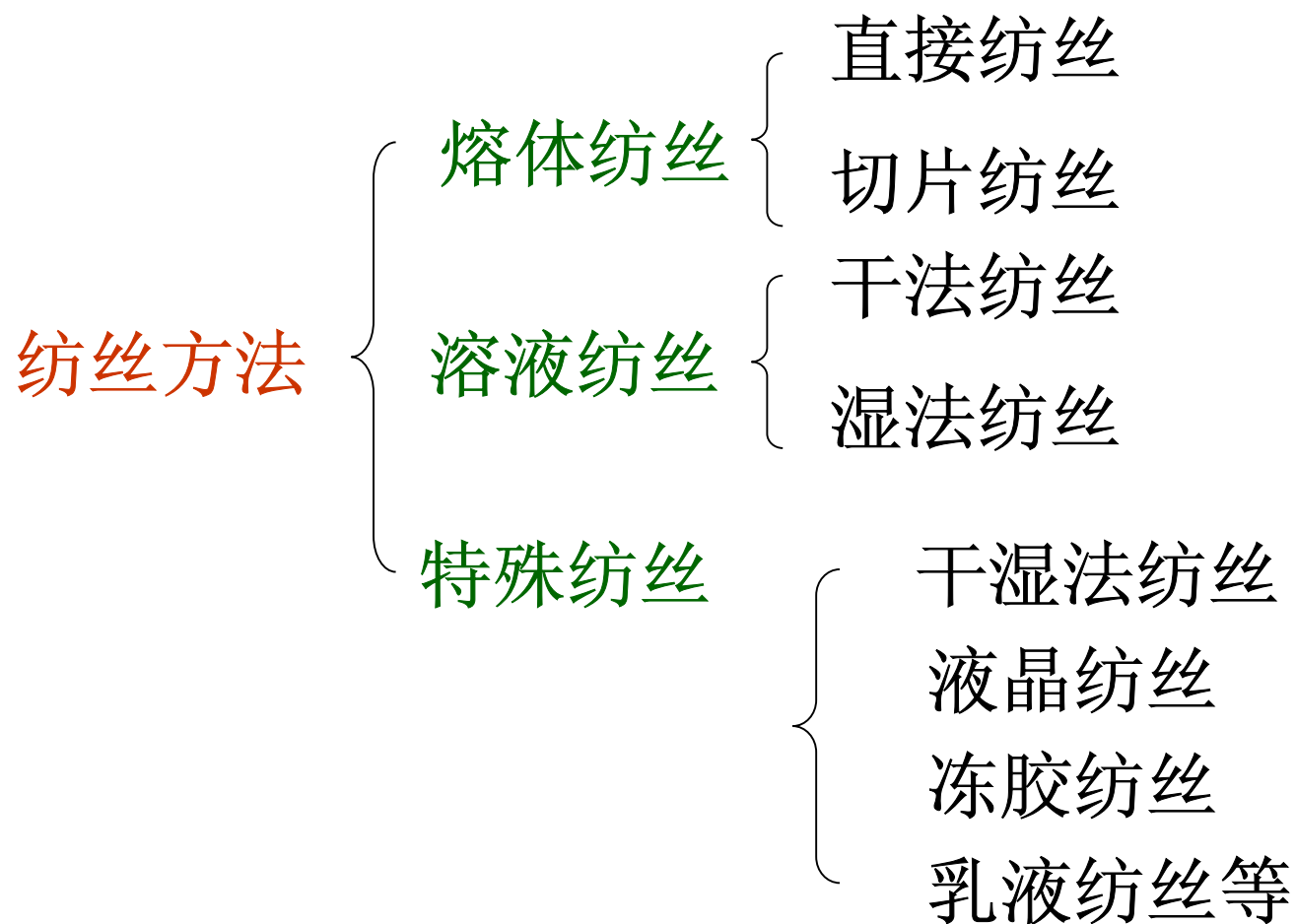
第二章 熔体纺丝工艺原理

第一节 概述

一、化学纤维成型的基本步骤和规律

1. **纺丝**：将成纤聚合物熔体或浓溶液，用纺丝泵（或称计量泵）连续、定量而均匀地从喷丝头（或喷丝板）的毛细孔中挤出，而成为液态细流，再在空气、水或特定的凝固浴中固化成为初生纤维的过程称作“纤维成型”，或称“纺丝”。
 - 纺丝是化学纤维生产过程中的核心工序
 - 纺丝直接影响初生纤维的质量和成品丝的质量
 - 改变品种主要控制部位，新技术、新工艺的集中体现。如：异形丝、高速纺、复合纺等。

2. 纺丝的方法



三种纺丝成形方法的基本特征

纺丝方法	熔纺法	干法	湿法
纺丝液状态	熔体	溶液	溶液或乳液
纺丝液浓度/%	100	18~45	12~16
纺丝液粘度/Pa·s	100~1000	$2 \times 10 \sim 4 \times 10^2$	$2 \sim 2 \times 10^2$
喷丝板孔数	1~30000	10~4000	24~160000
喷丝孔直径/mm	0.2~0.8	0.03~0.2	0.07~0.1
凝固介质	冷却空气， 不回收	热空气，回 收，再生	凝固浴，回 收，再生
凝固机理	冷却	溶剂挥发	脱溶剂（或伴 有化学反应）
卷取速度/(m/min)	20~7000	100~1500	18~380

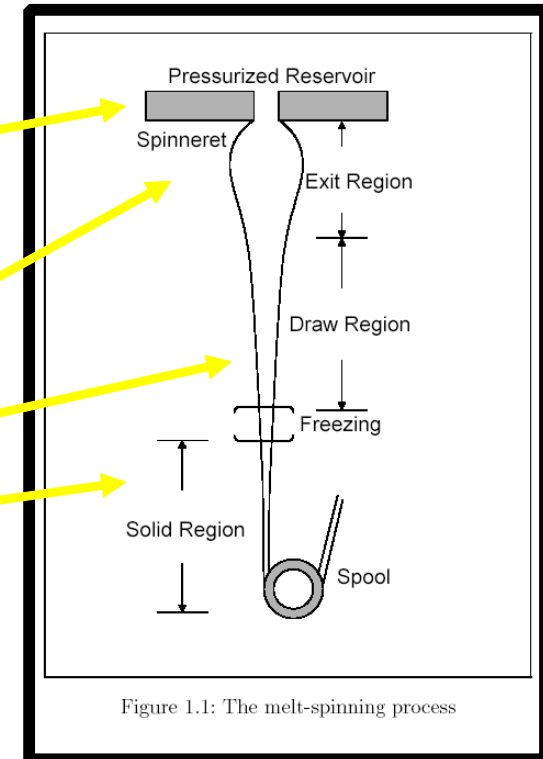
3. 纤维成型的基本步骤

(1) 纺丝流体在喷丝孔中的剪切流动

(2) 纺丝流体从喷丝孔中的剪切流动向纺丝线上的拉伸流动的转化

(3) 流体丝条的单轴拉伸流动

(4) 纤维的固化



4. 纤维成型过程中成纤聚合物的变化

(1) 几何形态变化 ($d_0 \longrightarrow d_1$)

喷丝孔 ($0.1 \sim 0.4 \text{ mm}$) \longrightarrow 纤维 $20 \sim 30 \mu \text{ m}$ 减小 **10** 倍

(2) 物理形态变化

① 宏观状态参数

T-X (温度场) $T_0 \longrightarrow T_s$ 几百度 \longrightarrow 几十度

V-X (速度场) 几米~几十米 \longrightarrow 几百米~几千米
增大百倍

C_i-X (浓度场) $20\% \longrightarrow 50-100\%$

P-X (应力场)



②微观状态参数

取向度 结晶度

网络结构

(3)化学结构变化

粘胶纺丝中有凝固浴与原液的酸碱反应

二、纺丝过程的基本规律

1. 在纺丝线的任何一点上，聚合物的流动是稳态和连续的。

(1) 稳态：在纺丝线上任何一点
参数都有各自恒定的分布，
不随时间而变。

$$\frac{\partial}{\partial t} (v, T, C_i, P, \dots) = 0$$

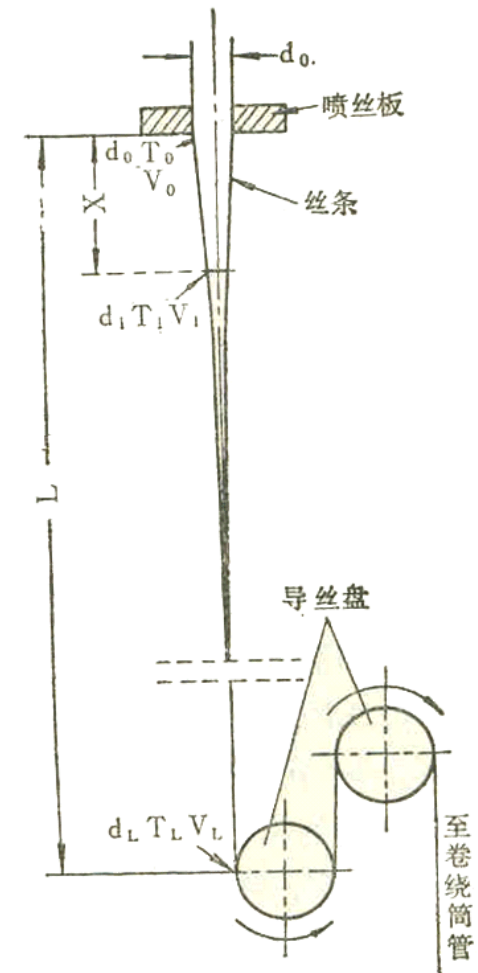
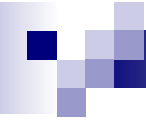


图3-1 熔体纺丝过程示意图



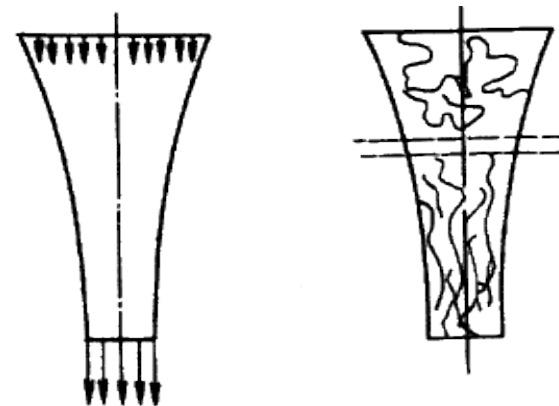
(2)连续：在稳态纺丝条件下，纺程上各点每一瞬时所流经的聚合物质量相等，符合流动连续性方程：

熔体纺丝 $\rho_0 A_0 V_0 = \rho_x A_x V_x = \rho_L A_L V_L = \text{常数}$

溶液纺丝 $\rho \mathbf{A} \mathbf{V} \mathbf{C}_i = \text{常数}$

- **纺丝线：**熔体挤出细流和固化初生纤维的总称。
- **纺程（L）：**喷丝孔出口处到卷绕点的距离。

2. 纺丝线上的主要成形区域内，占支配地位的形变是单轴拉伸。



3. 纺丝过程是一个状态参数连续变化的非平衡态动力学过程。

同一时间不同位置 V 、 T 、 C_i 、 P 等连续变化。

4. 纺丝动力学包括几个同时进行并相互联系的单元过程。

动能传递、传热、传质、结构参数变化等。



三、纺丝流体的可纺性

1.可纺性：流体在拉伸作用下形成连续细长丝条的能力。

有良好的可纺性是保证纺丝过程持续不断的必要条件、先决条件，不是充分条件。还有：

- 热化学稳定性
- 丝条容易固化
- 固化后的丝条经过处理，要具有优良的物理力学性能。



2. 可纺性的评定:

(1)细流最大的拉丝长度 x^* 。 $x^* \uparrow$ 可纺性 \uparrow

(2)细流的断裂伸长比 $L(t_B)/L(0)$

(3)最大喷丝头拉伸比 $(V_L/V_0)_{\max}$

3. 可纺性理论--断裂机理

决定最大丝条长度 x^* 的断裂机理至少有两种:

(1)内聚破坏

当储存的弹性能密度超过某临界值 W^* (相当于液体的内聚能密度 K)时, 流体便发生破坏。

线性粘弹体的断裂条件为:

$$W^* = \sigma_{11}^{*2}/2E \approx K$$

$$\longrightarrow \sigma_{11.0}^* = (2KE)^{1/2}$$

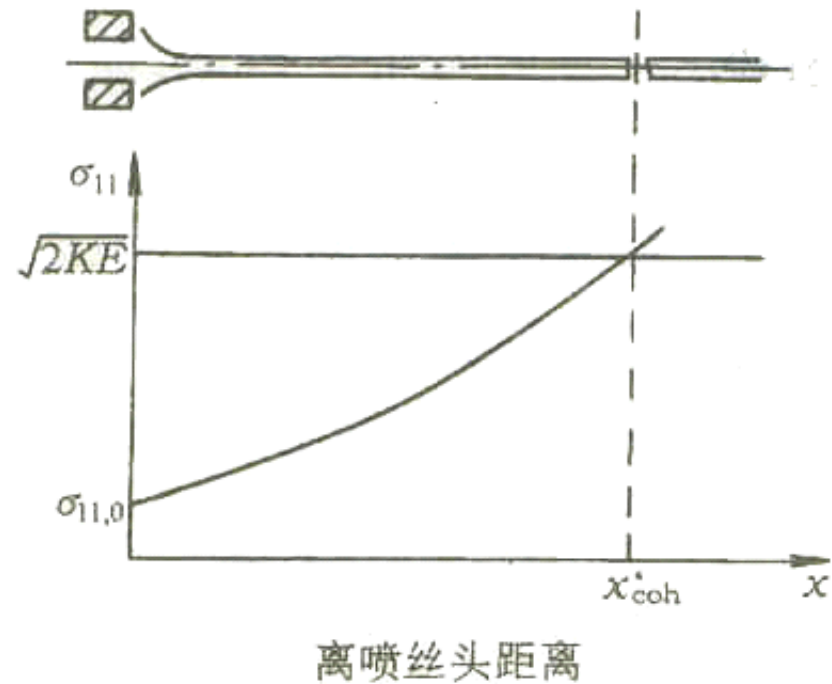


图 8-1 运动丝条的内聚断裂

由内聚破坏所决定的最大拉丝长度

$$X_{coh}^* = \frac{1}{2} [\ln(2K/E) - 2 \ln(V_0 \cdot E \cdot \xi)] / \xi$$

式中： \mathbf{V}_0 —流体挤出速度，

ξ —拉伸形变梯度= $d(\ln V)/dx$

τ —松弛时间

内聚能密度 $\mathbf{K} \uparrow$, ξ 、 \mathbf{V}_0 及 $\tau \downarrow$ $\mathbf{X}_{coh} \uparrow$

缩聚型高聚物 τ 小,一般不发生内聚破坏

(2)毛细破坏：当液体表面张力引起的扰动及其滋长和传播导致毛细波发展到振幅 $\delta(x^*)$ 等于自由表面无扰动丝条的半径 $R(x^*)$ 时，流体便发生破坏。

毛细破坏的条件为：

$$\delta(x^*) = R(x^*)$$

由毛细破坏所决定的最大拉丝长度

$$X_{cap}^* \approx \left[2 \ln(R_0 \delta_0) - (2\alpha / 3\eta V_0 R_0 \xi) \right] / \xi$$

$\alpha \downarrow \mathbf{x}_{cap}^* \uparrow$ 湿法纺丝一般不发生毛细破坏

$R_0 \uparrow \mathbf{V}_0 \uparrow \eta \uparrow \mathbf{x}_{cap}^* \uparrow$ 加聚型高聚物一般不发生毛细破坏

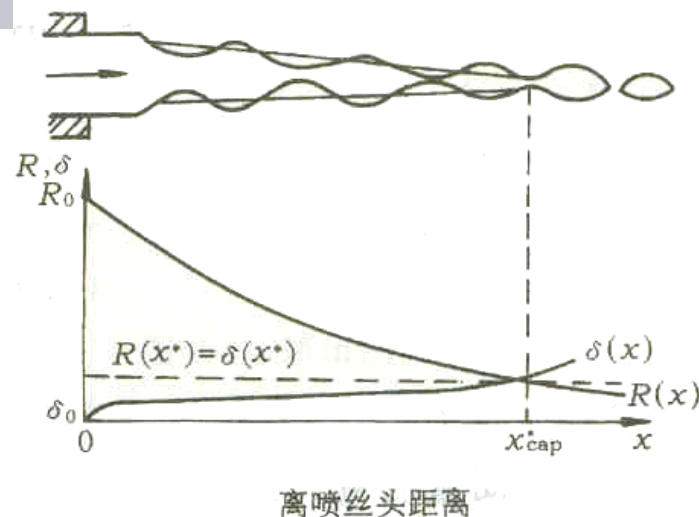


图 8-2 运动丝条的毛细破坏

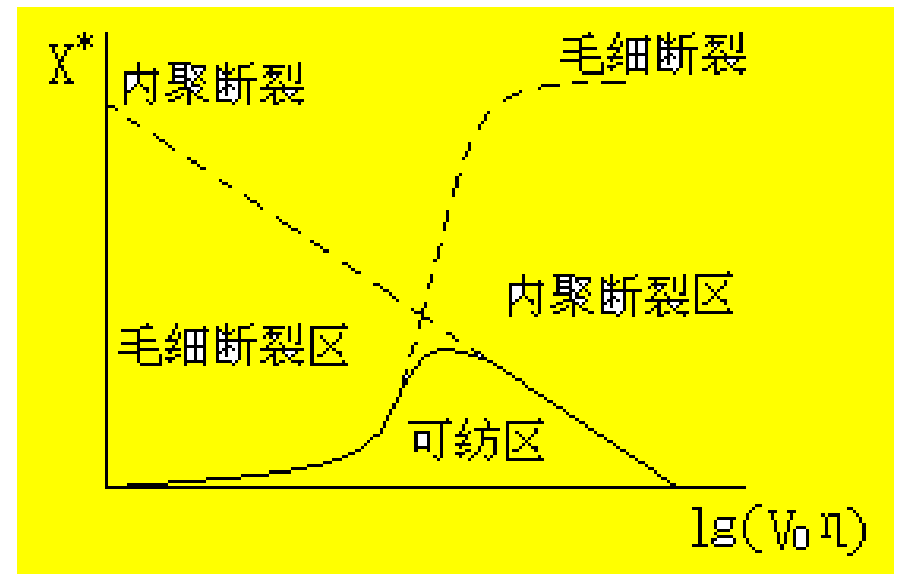
- 原则上，这两种断裂机理都能独立地对丝条的断裂起作用。

两种断裂机理起控制作用的条件：

η 、 V_0 较小时毛细破坏起控制作用

η 、 V_0 较大时内聚破坏起控制作用

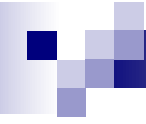
在某一中间范围 x^* 有极大值，可纺性最好



4. 纺丝中可能发生的断裂

	表面张力 (达因/cm ²)	η (泊)	α/η (cm/sec)
PP.PE	30—50	(2-15) × 10³	10⁻³—10⁻²
PA.PET	30—80	1000	10⁻²

PA.PET的粘度小，松弛时间短在**10—100**毫秒，弹性能不易聚集，一般不发生内聚断裂，而且本体高聚物的内聚能密度较高，所以**PET**可以进行**10⁴m/min**的纺丝而不发生断裂，但温度过高时，发生热裂解会使 $\eta \downarrow$ ，可能发生毛细断裂。



PP.PE的分子量高，熔体粘度较大，一般不发生毛细断裂，控制不当时会发生内聚断裂。

湿法纺丝时， α 小，一般不发生毛细断裂，而可能发生内聚断裂。

在实际纺丝过程中，内聚断裂导致的丝条不稳定决定了卷绕速度和纺丝拉伸比的上限。

($V_L \uparrow$ $V_L/V_0 \uparrow$ 内聚断裂容易发生)

毛细断裂对可纺性的限制作用确定了挤出速度 \mathbf{V}_0 和喷丝孔半径 \mathbf{R}_0 的下限。

($\mathbf{V}_0 \downarrow$ $\mathbf{R}_0 \downarrow$ 毛细断裂容易发生)

四、纺丝流体挤出细流的类型

1. 液滴型

液滴型不能成为连续细流，这是毛细破坏现象。

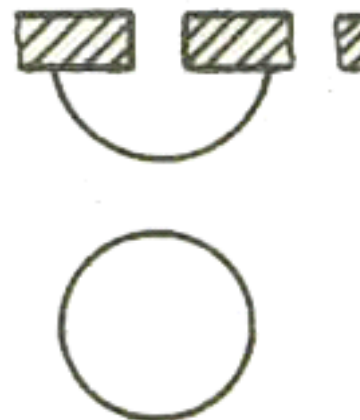
■ 影响液滴型出现的因素：

(1) 纺丝流体的性质：

流体表面张力 α 和粘度 η ：

$\alpha / \eta \uparrow \rightarrow$ 液滴的可能性 \uparrow

(温度 $T \uparrow \rightarrow \eta \downarrow \rightarrow \alpha / \eta \uparrow)$



(2)挤出条件：喷丝孔径 R_0 和挤出速度 V_0 ：

$R_0 \downarrow \longrightarrow$ 液滴的可能性 \uparrow

$V_0 \downarrow \longrightarrow$ 液滴的可能性 \uparrow

当 $\alpha / \eta \downarrow (\alpha \downarrow, \eta \uparrow)$ 或 $T \downarrow$ 、 $R_0 \uparrow$ 、 $V_0 \uparrow$ ：

液滴型 \longrightarrow 漫流型

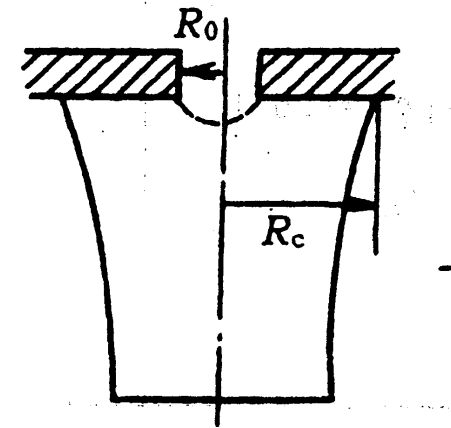
湿法纺丝流体表面张力 α 较小，一般不出现液滴型。

2. 漫流型

- 漫流型因表面积比液滴型小而能形成连续细流，但细流间易相互粘连，会引起断裂或毛丝。
- V_{cr} 为从漫流型转变为胀大型所需的最低临界挤出速度

当 $\alpha / \eta \downarrow$ ($\alpha \downarrow, \eta \uparrow$) $\longrightarrow V_{cr} \downarrow$

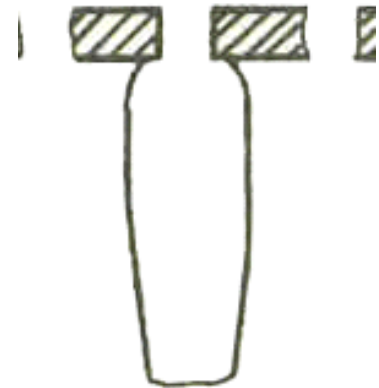
$R_0 \uparrow \longrightarrow V_{cr} \downarrow$
 $V_0 \uparrow \longrightarrow V_0 > V_{cr}$
漫流型 \longrightarrow 胀大型



3. 胀大型

- 出现孔口胀大现象的根源是纺丝流体的弹性。
- 只要胀大比 B_0 控制在适当的范围内，细流连续而稳定。
- B_0 过大对于提高纺速和丝条成型的稳定性不利，实际纺丝过程中希望 B_0 接近于 **1**。

• 当 $\dot{\gamma} (V_0) \uparrow \uparrow$ ，胀大型 \longrightarrow 破裂型



4. 破裂型

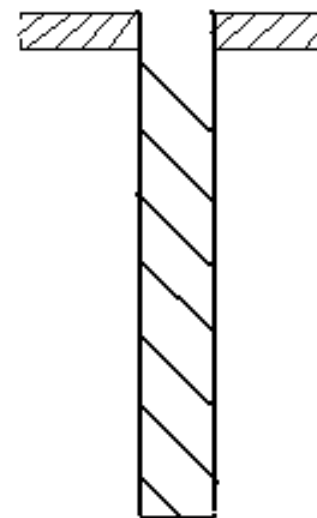
胀大比过大，剪切速率过大，

当 $\dot{\gamma} (V_0) \uparrow \uparrow$ ，胀大型 \rightarrow 破裂型

纺丝流体不正常流动，易造成毛丝、断丝，
使纤维后加工性能很差。

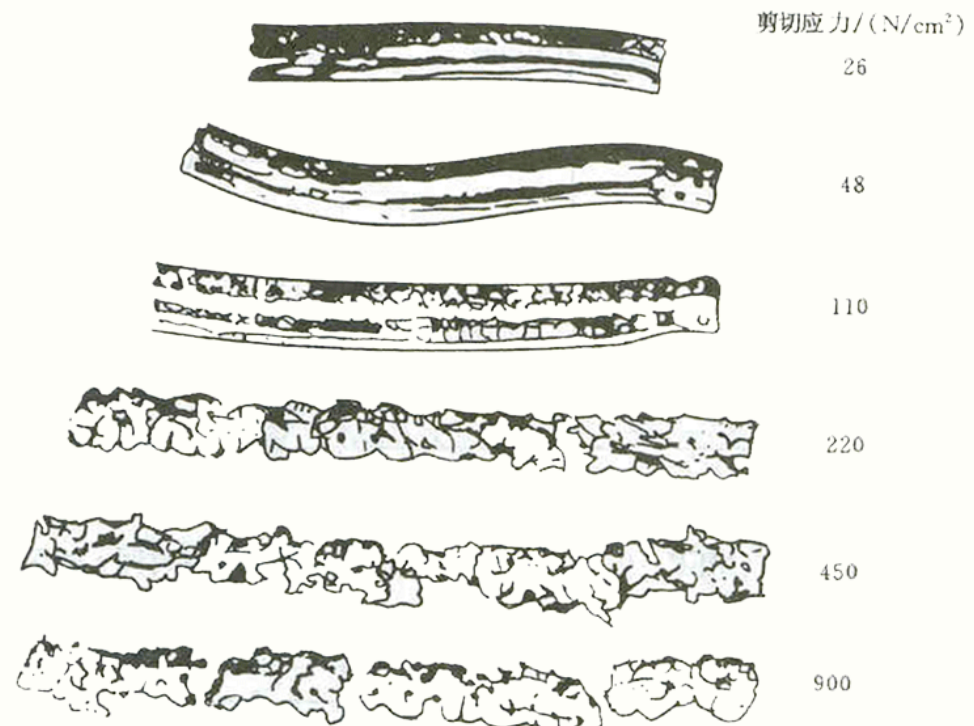
■ $\alpha \downarrow$ 、 $\eta \uparrow$ 、 $R_0 \uparrow$ 、 $V_0 \uparrow$

液滴型 \rightarrow 漫流型 \rightarrow 胀大型 \rightarrow 破裂型



五、流体的不稳定流动——熔体破裂

1. 熔体破裂：高聚物流体在高剪切速率下的不稳定流动现象——初生纤维表面呈现鲨鱼皮、橘皮、竹节、螺旋甚至断裂。由于该现象最初是在高聚物熔体挤出过程中发现的，所以称之为熔体破裂。



2. 流体不稳定流动的影响因素

(1) 聚合物的性质

①种类 $n \uparrow \dot{\gamma}$ 临界 及 $\sigma \uparrow$

表：工业聚合物的临界剪切应力与剪切速率

聚 合 物	熔体温度 $T / ^\circ\text{C}$	临界剪切应力 $\tau_{cr} / (\text{N}/\text{cm}^2)$	临界剪切速率 $\dot{\gamma}_{cr} / \text{s}^{-1}$
LDPE	MFR 2.1 150	15~20	50
	MFR 2.0 190	13.0	600
HDPE	$\overline{M}_n 4 \times 10^4$ 200	25~30	—
	$\overline{M}_n 15.5 \times 10^4$ 240	30.0	—
PS	190	9.0	300
	210	14.8	2140
PP	200	10.0	350
	260	10.0	1200
PVC	210	25.0	100
	188	20.0	400
PMMA	200	40.0	260
PA66	275	90.0	2.8×10^5
PB	100	2.0	7

②平均分子量

$M \uparrow$ 临界 $\dot{\gamma}$ 及 $\sigma \downarrow$

(2) 温度

$T \uparrow$ 临界 $\dot{\gamma}$ 及 $\sigma \uparrow$

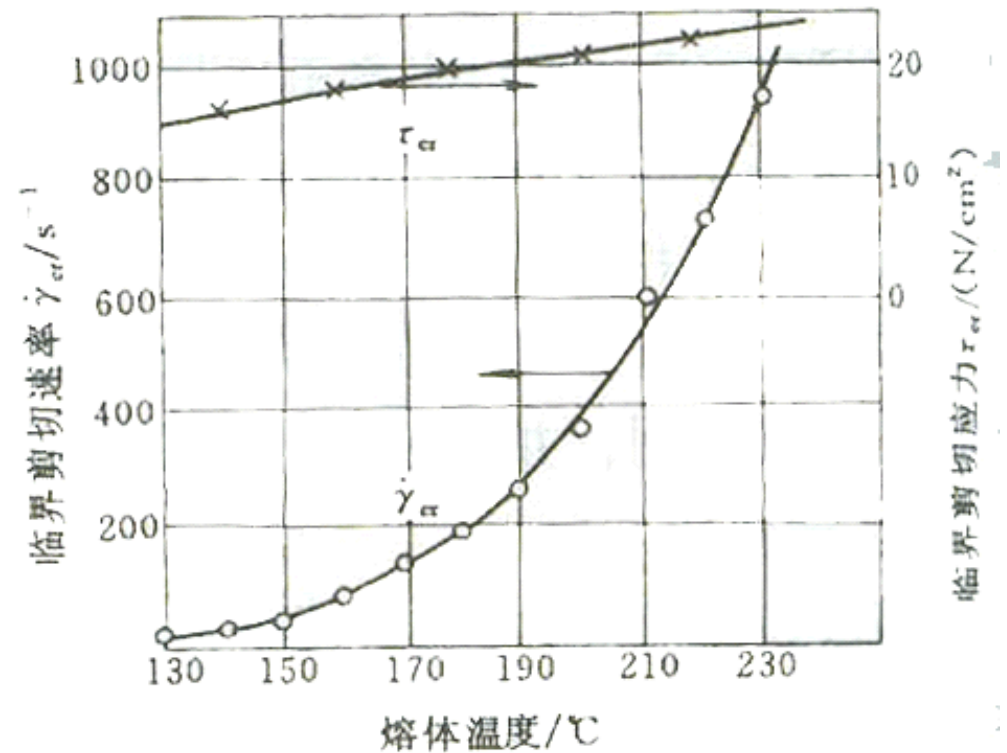


图 PE熔体温度对临界剪切应力的影响

(3) 口模入口区的形状

入口收敛角 ↓ 临界 $\dot{\gamma}$ ↑

L/D ↑ 临界 $\dot{\gamma}$ ↑

(4) 口模材质

表 口模材料对临界剪切应力的影响

口模材料	临界剪切应力 τ_{cr} / (N/cm ²)	实验条件
黄铜	15.5	聚合物 LDPE
PA66 + 炭黑	15.5	MFR 2.0
紫铜	15.0	熔体温度 150℃
PA + 50% 玻纤	14.0	口模
铜镍合金	13.5	入口角 180°
低碳钢	13.5	R = 0.5mm
磷青铜	12.0	L = 6.35mm
银钢	9.2	L/D ≈ 6


3. 发生熔体破裂的条件的评价方法:


- 由临界剪切应力来评定: 对大多数聚合物言, 约在 **10^5Pa** 左右。
- 由临界剪切速率来评定: **10^5s**
- 由临界粘度来评定: $\eta_{\text{cr}} = \mathbf{0.025} \eta_0$
- 由弹性雷诺准数来评定: **$\text{Re}_{\text{el}} = \tau \dot{\gamma} > 5 \sim 8$**

τ : 温度、浓度、分子量等

$\dot{\gamma}$: 喷丝孔几何尺寸、泵供量、纺速等

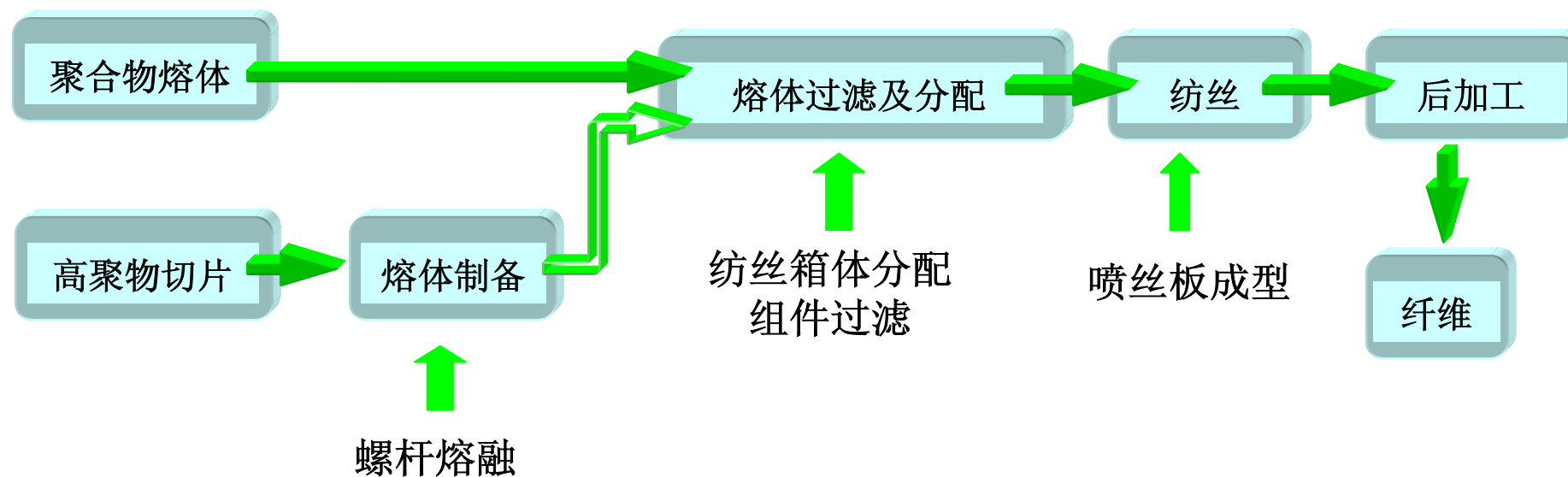
$$\gamma = \frac{\sigma_{12}}{G} = \frac{\eta \dot{\gamma}}{G} = \tau \dot{\gamma} = N_{\text{Re}, \text{el}}$$

- 
- **PP**比**PET**纺丝流体的非牛顿性强，弹性显著， τ 值和 ψ 值越大，总法向应力差和胀大比越大。因此流体的粘弹本质是决定胀大比的内因。
 - 适当提高纺丝温度，控制适宜的分子量，适当增大喷丝孔径（**0.4mm**），以及增大喷丝孔长径比（**L/D**值大于**2**）和降低剪切速率。都是可以减小细流的胀大比，改善**PP**的可纺性能。

- 
- 1. 简述影响纺丝流体弹性的因素及其对成形的影响。**
 - 2. 什么是孔口胀大？纺丝流体产生孔口胀大的原因是什么？并说明欲提高纺丝产量会遇到哪些问题？怎样克服？**
 - 3. 纺丝流体出现不稳定流动的原因是什么？**
 - 4. 什么是纺丝流体的可纺性？表征可纺性的方法有哪些？纺丝中如何避免出现毛细断裂和内聚断裂？**
 - 5. 简述纺丝流体的挤出类型及其影响因素。**

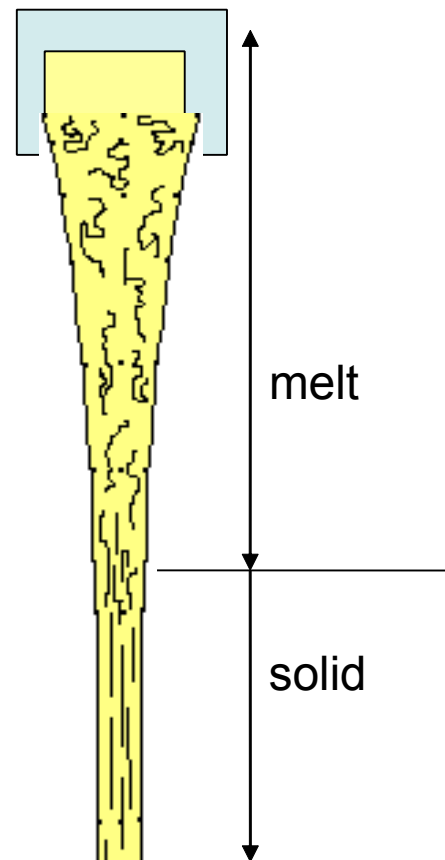
第二节 熔体纺丝原理

一、熔体纺丝工艺



熔体纺丝过程

熔纺纤维的纺丝成型



Melt-spinning sketch

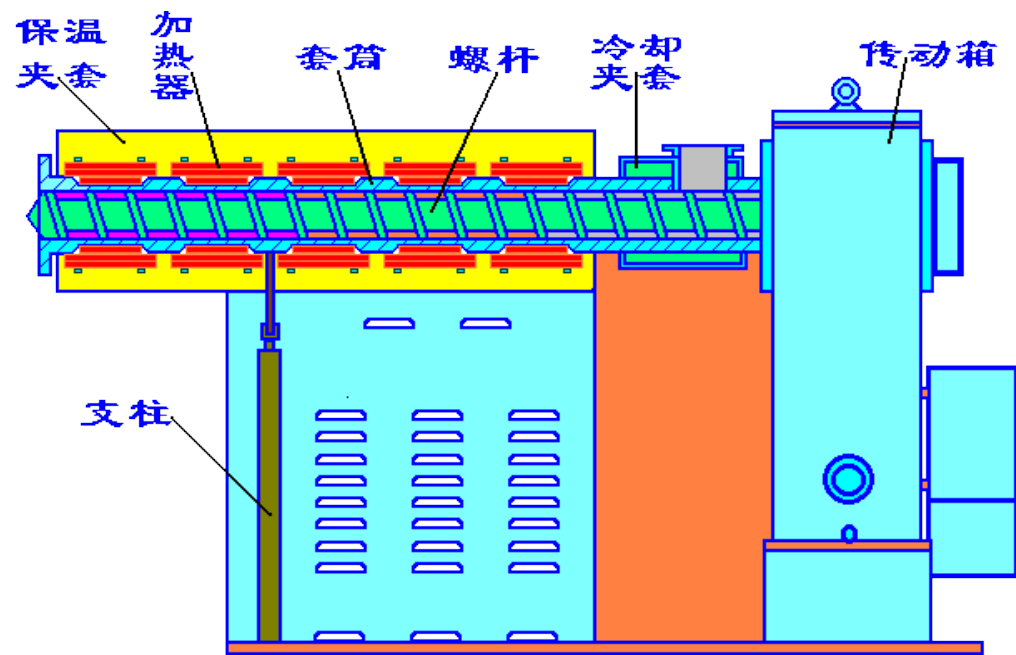
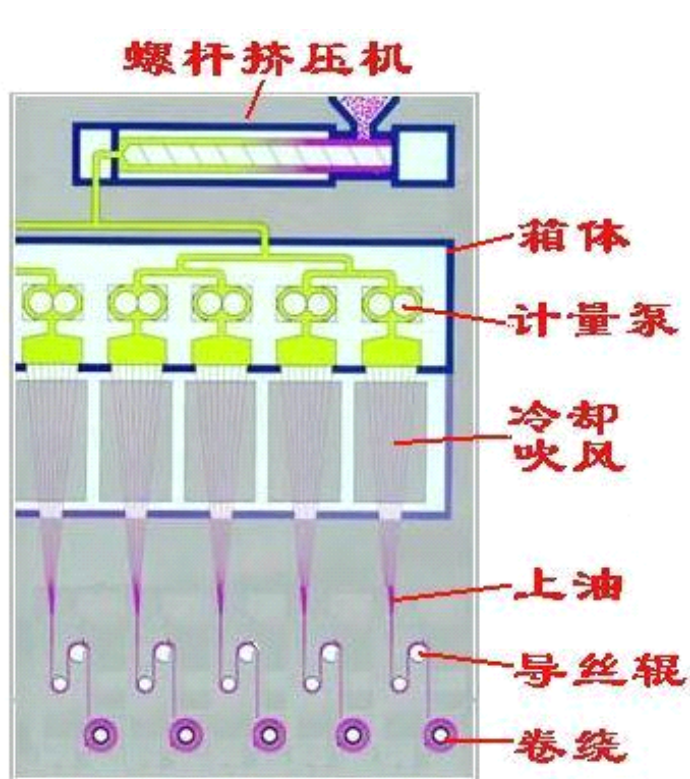
直接纺：单体聚合 → 高聚物熔体 →

切片纺：切片筛选干燥等处理

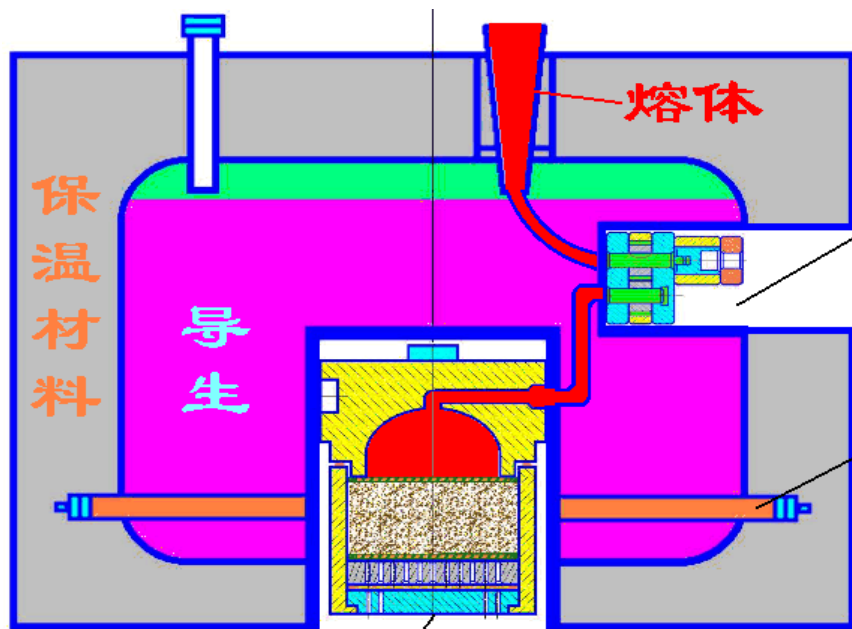
↓

螺杆挤出机中熔融

纺丝箱体 → 泵送至纺丝组件 → 由喷
丝孔挤出 → 在纺丝甬道中冷却(拉伸)
→ 上油、卷绕或落桶

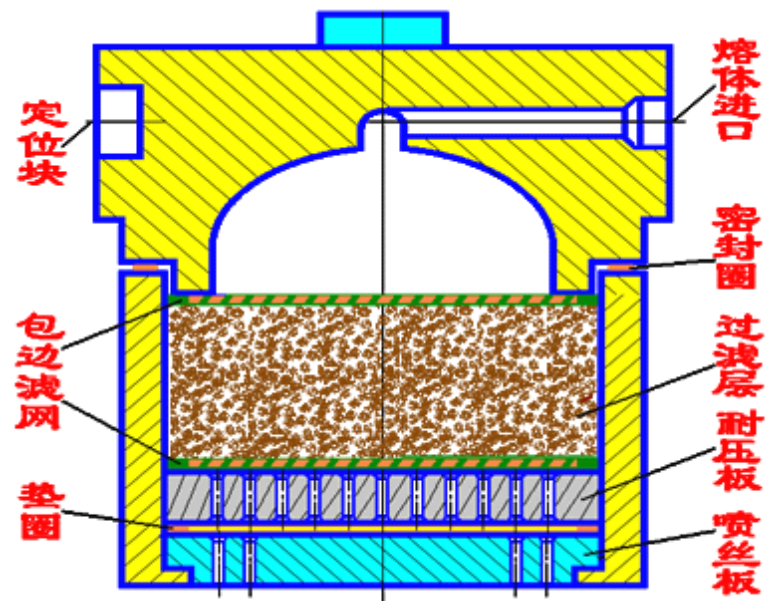


熔体纺丝的主要设备——螺杆挤压机

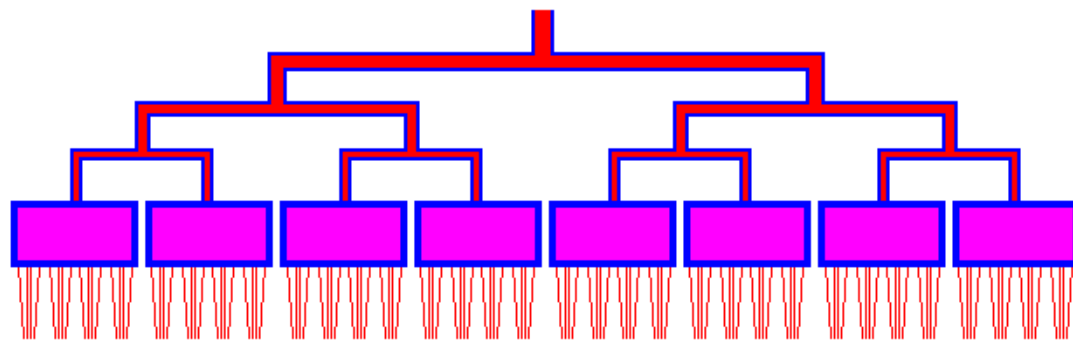


喷丝组件

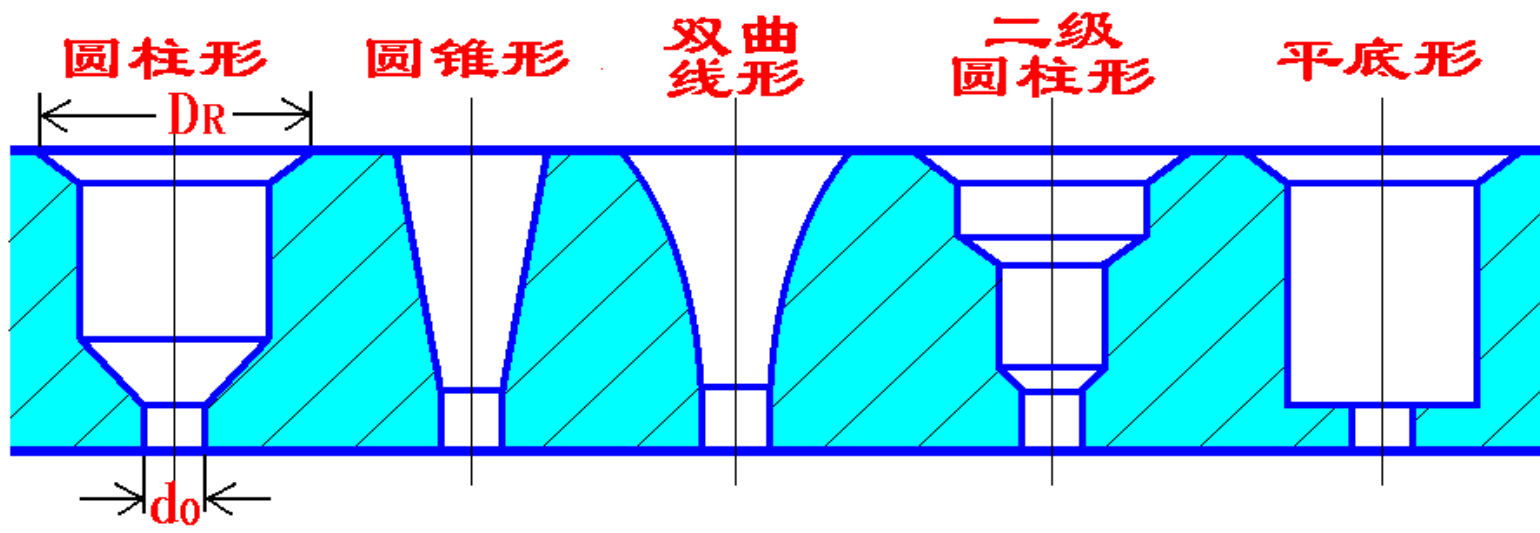
纺丝箱体



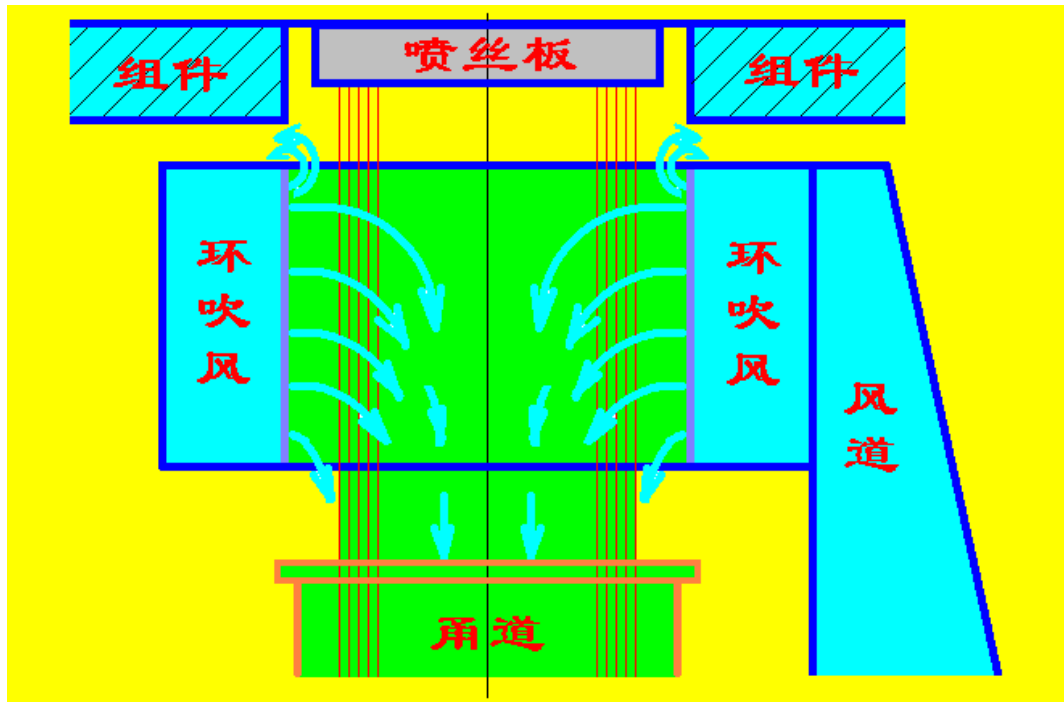
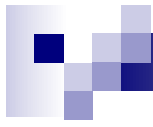
喷丝头组件



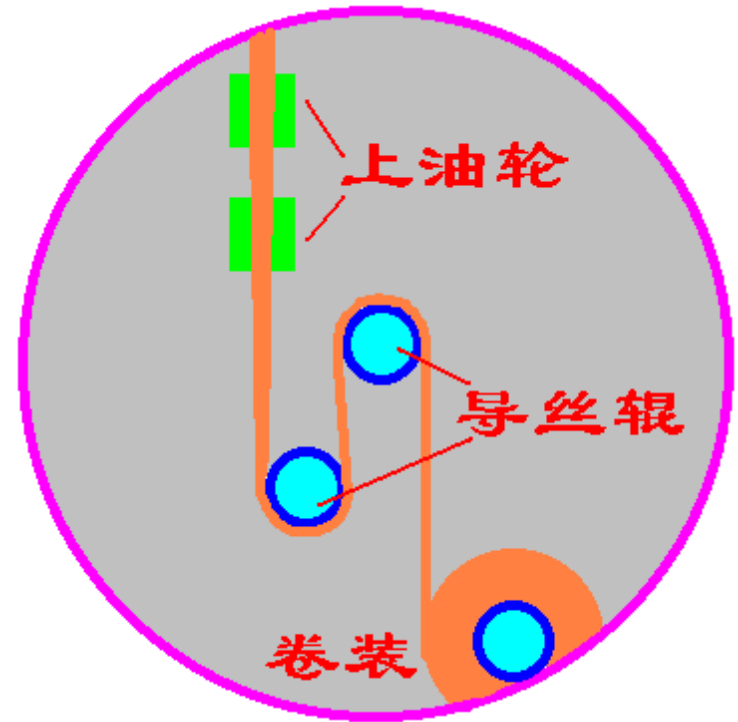
分支式熔体分配管



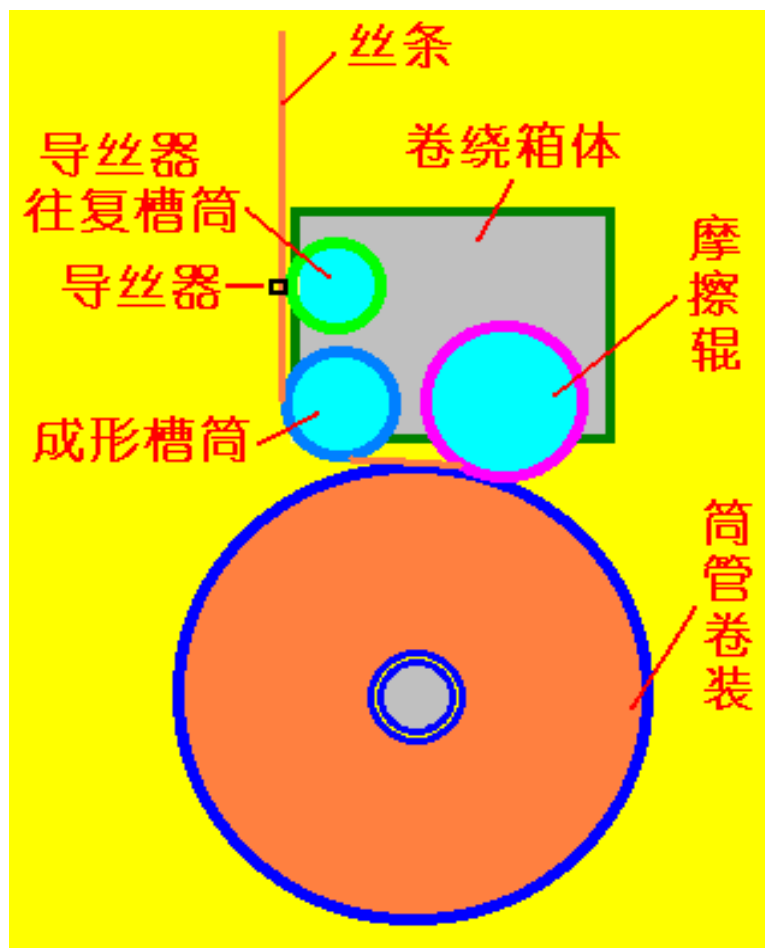
喷丝孔及导孔形状



丝条的冷却



上油



纤维的卷绕成型



长丝卷绕机

二、熔体纺丝的运动学和动力学

1. 熔体纺丝线上的直径变化和速度分布

对稳态纺丝(且忽略各参数在丝条截面上的分布):

$$\rho_x A_x V_x = \text{常数}$$

$T(x)$: 由补偿式接触温度计、红外线拍照等确定

不发生结晶时

$$\rho_x \approx K$$

$\rho(T)$

- d_x :
- ① 高速摄影法
 - ② 取样器取样法确定
 - ③ 激光衍射法

$$\dot{\epsilon}(x) = \frac{dV_x}{dx}$$

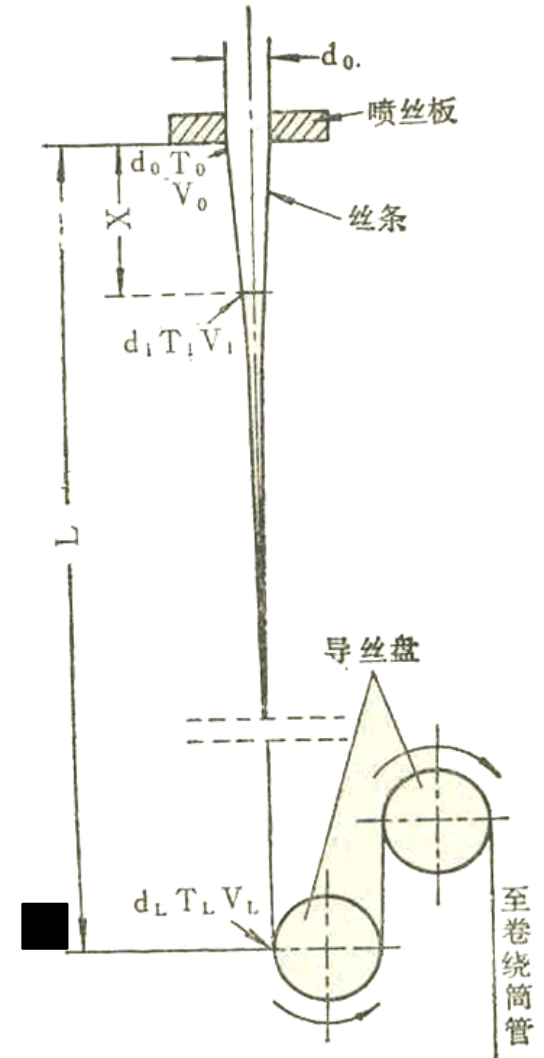
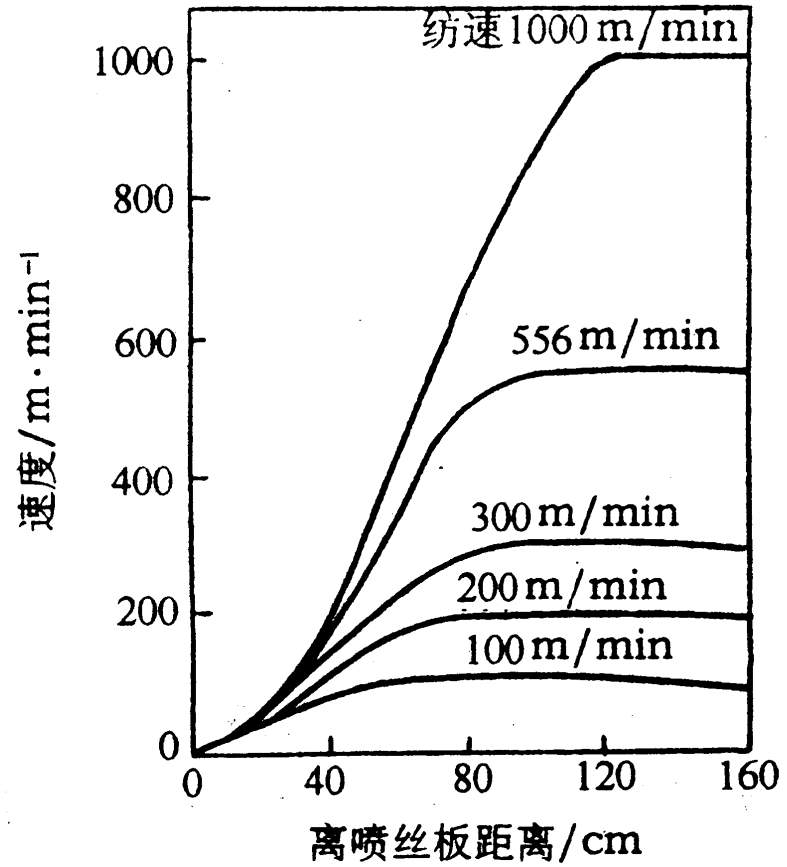
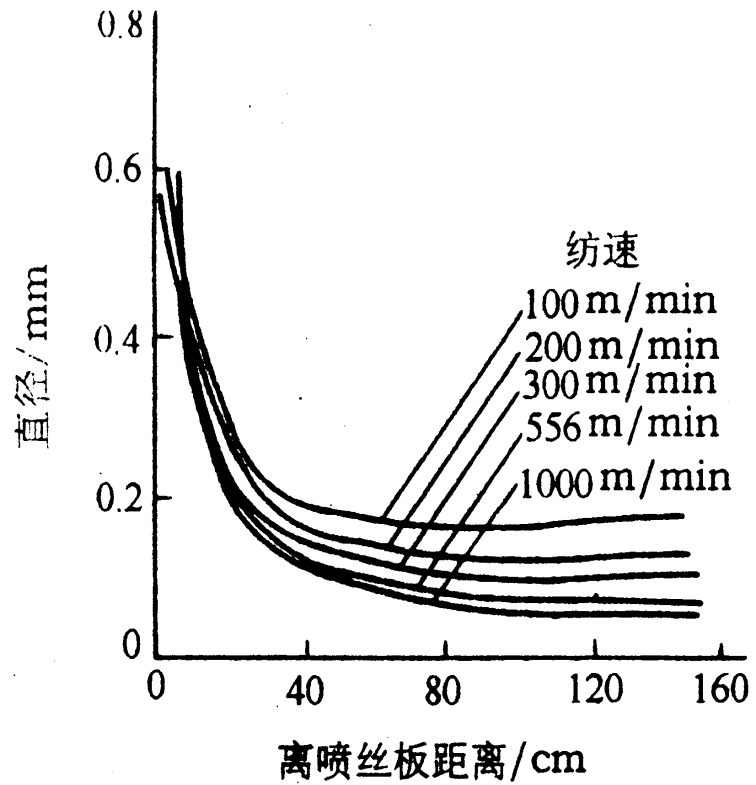
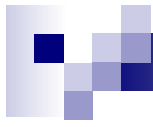
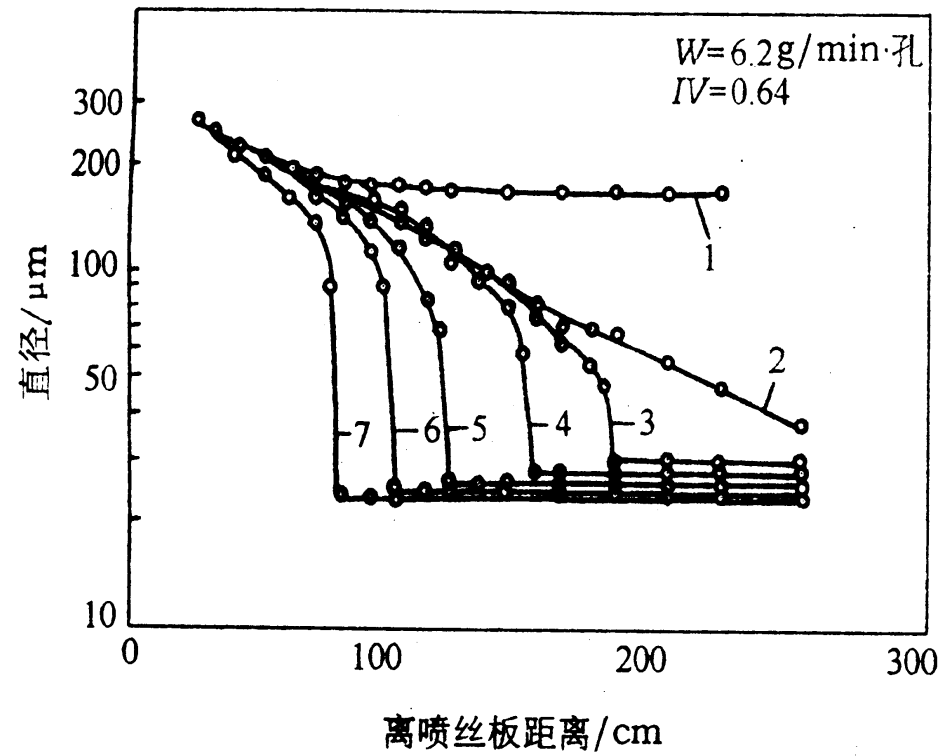


图3-1 熔体纺丝过程示意图



纺丝线上发生结晶，
存在着—处丝条直径
急剧减小的位置。



PET高速纺丝

根据 的不同，纺丝线可分成三个区域：

I 胀大区：丝条挤出胀大

$$\mathbf{V}_x \downarrow, \mathbf{d} \uparrow$$

$$\dot{\epsilon}_x = \frac{dv_x}{dx} < 0$$

d=d_{max}时，

$$\dot{\epsilon}_x = \frac{dv_x}{dx} = 0$$

X<10mm

弹性释放。

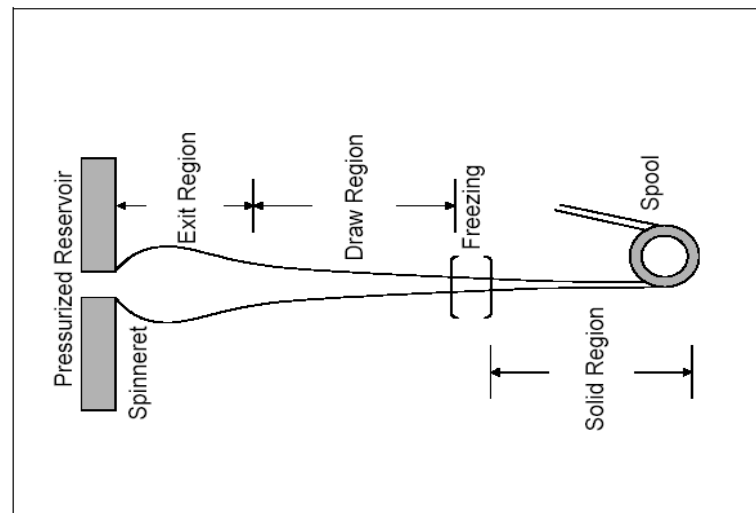
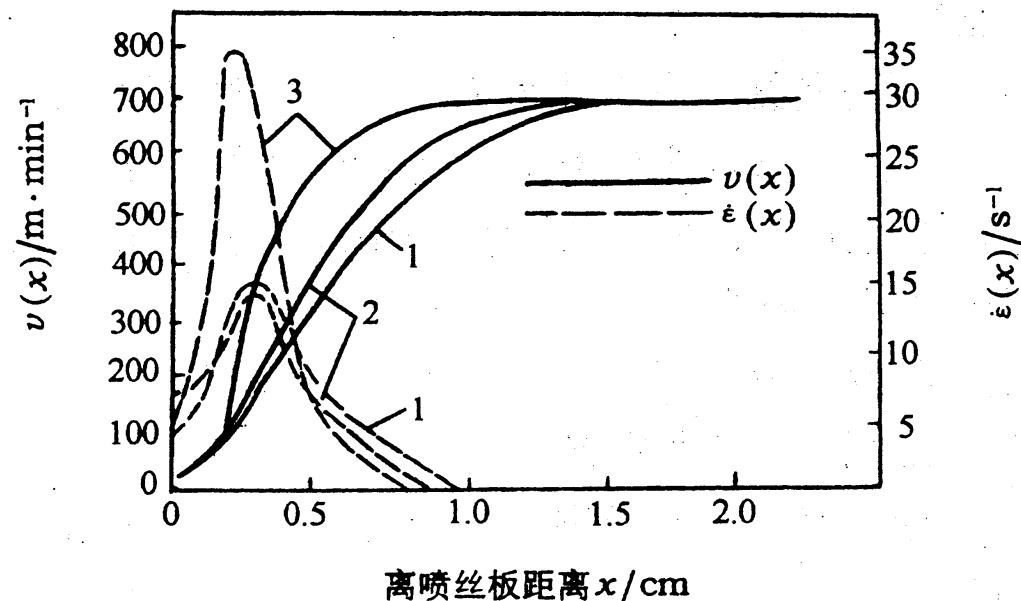


Figure 1.1: The melt-spinning process



1.PA6, 2.PET, 3.PS

II 形变（细化）区：

丝条拉伸流动，
拉长变细。

$V_x \uparrow, d \downarrow,$
出现极大值，
 $X=50-150cm$

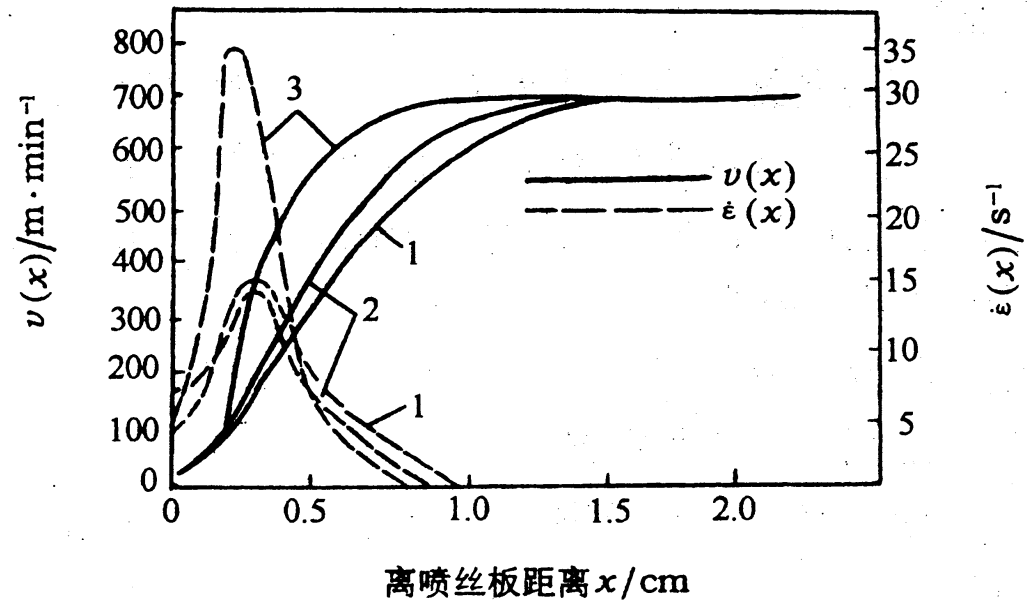
$$\text{II a: } \frac{dv_x}{dx} > 0, \quad \frac{d^2v_x}{dx^2} > 0$$


$\dot{\epsilon}(X) \uparrow \quad x \approx 10cm \quad T \text{高}, \quad \eta \text{小}, \quad \text{形变大。}$

$V(x)$ 增加快，大部分形变在此发生。

$$\text{II b: } \frac{dv_x}{dx} > 0, \quad \frac{d^2v_x}{dx^2} < 0$$

$\dot{\epsilon}(X) \downarrow$ 一直下降到固化点为止， T 逐渐接近固化温度， $\eta \uparrow \tau \uparrow$ 形变困难。





II 区是纤维成形的关键区域。熔体细流向初生纤维转化的重要过渡阶段，是发生拉伸流动和形成纤维最初结构的主要区域，因此是纺丝成形过程最重要的区域。

II_a: 拉伸流动的主要区域，对纤维的均匀性影响很大。

II_b: 结构形成的主要区域，拉伸流动取向增大；如果 V_L 很大，可能发生大分子结晶。



III 固化丝条运动区：丝条固化，

$$V_x=K, \quad d=K', \quad =0$$

III区中纤维的初生结构继续完成：

拉伸形变取向 ↑

结晶 (**PA**, **PP**)

形态结构形成

$$X=5\sim 7m$$

2. 熔体纺丝线上的力平衡及应力分布

(1) 熔体纺丝线上的力平衡

$$F_r(x) = F_r(0) + F_s + F_i + F_f - F_g$$

- $F_r(x)$ 为在 $x=X$ 处丝条所受到的流变阻力；
- $F_r(0)$ 为细流在喷丝孔出口处作轴向拉伸流动时所克服的流变阻力；
- F_s 为纺丝线在纺程中需克服的表面张力；
- F_i 为使纺丝线作轴向加速运动所需克服的惯性力；
- F_f 为空气对运动着的纺丝线表面所产生的摩擦阻力；
- F_g 为重力场对纺丝线的作用力

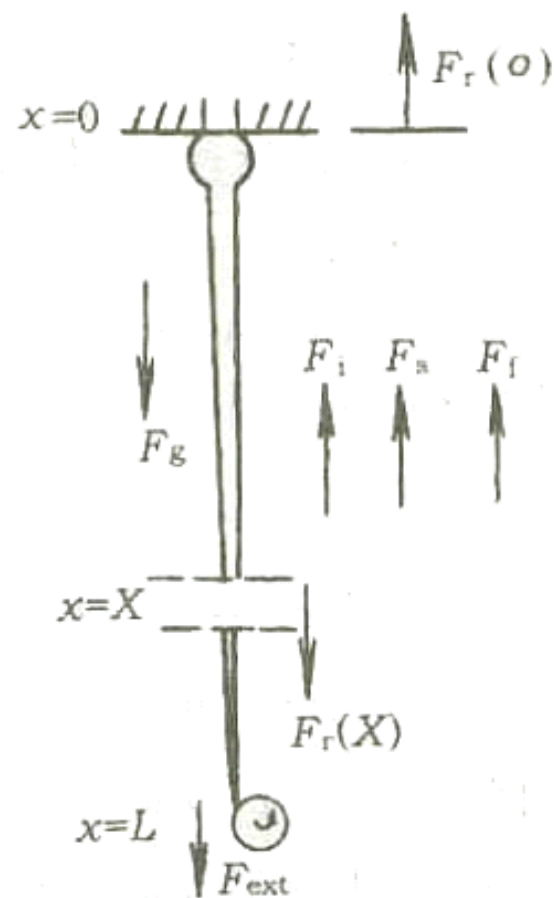


图 8-12 纺丝线轴向受力示意图

① 重力 F_g

考虑流体丝条在环境介质中的浮力作用，丝条单位体积的重力：

$$f_g = g(\rho - \rho^0) \cos\theta$$

θ ：丝条流动
方向与重力方
向的夹角

$\rightarrow \cos\theta =$

- 1 垂直向上纺丝 湿法长丝
- 0 水平纺丝 湿法短纤维纺丝
- 1 垂直向下纺丝 一般熔纺

$$F_g = \int_0^x \rho g \frac{\pi d_x^2}{4} dx \quad \rho^0 \ll \rho$$

在低速纺时， F_g 较重要；在高速纺丝中， F_g 的作用减弱甚至可忽略。

② 表面张力 F_s

流体受到高倍拉伸，表面积增加，须克服表面张力

$$F_s = 2\pi\alpha(R_0 - R_x)$$

F_s 仅在液态区域内起作用，因温度高， α 小；熔纺中，一般很小，可以忽略不计。

③ 摩擦力 F_f

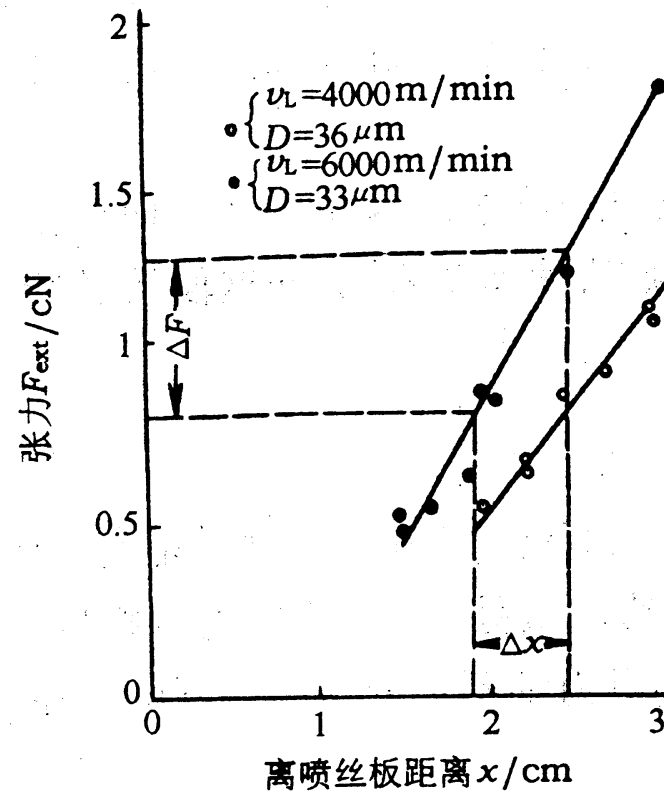
丝条高速运动时，对介质的相对运动而产生的摩擦阻力

$$F_f = \int_0^x \sigma_{rx} \cdot 2\pi R_x \cdot d_x$$

其中 $\sigma_{rx,s} = C_f \cdot \frac{1}{2} \rho_0 V_x^2$

- C_f 可通过测定张力来确定。

$$C_f = \frac{\Delta F_{ext}}{\rho^0 v_x^2 \cdot \pi r \cdot \Delta x}$$



- F_f 受纺速影响较大，接近 X_0 ， V_x 特别小， F_f 也极微小。实际上 F_f 绝大部分为 V_L 以后的纺丝线所贡献。
- F_f 较重要，尤其是高速纺丝。

④ 惯性力 F_i

丝条因加速运动需要克服的惯性力

$$F_i(0-x) = m\bar{\alpha}(0-x) = \rho Q(V_x - V_0) = W(v_x - v_0)$$

$$F_i = W(V_x - V_0) = Q\rho(V_x - V_0) = A_0 V_0 \rho(V_x - V_0)$$

高速纺中 F_i 较重要；
丝条固化后， $F_i=0$

⑤ 流变力 F_r

丝条横截面上受到的拉伸力。

$F_r(0)$: 熔体细流在喷丝孔出口处作拉伸流动时所克服的流变阻力

$F_r(X)$: 在 $x=X$ 处丝条所受到的流变阻力

(纺丝线上 $x=X$ 处丝条截面上所受的张力, 可用张力仪测试)

$$F_r(x) = F_{\text{ext}} + F_g - F_s - F_i - F_f$$

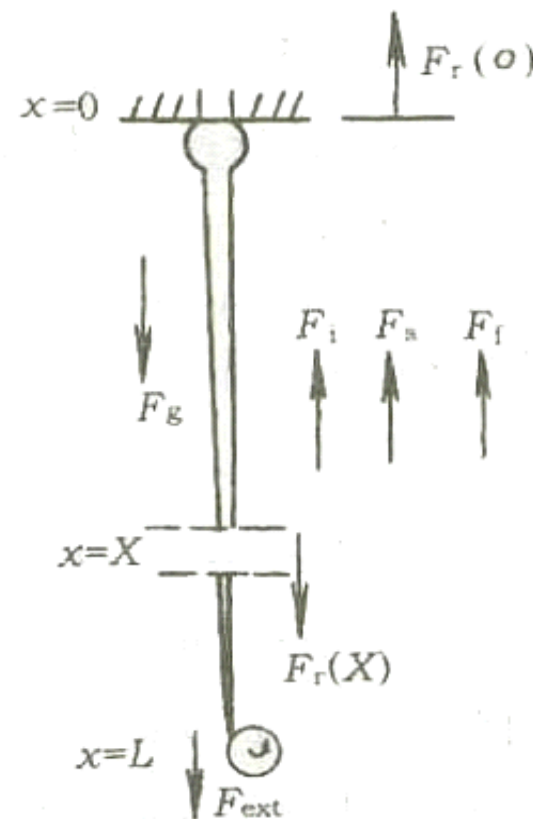



图 8-12 纺丝线轴向受力示意图

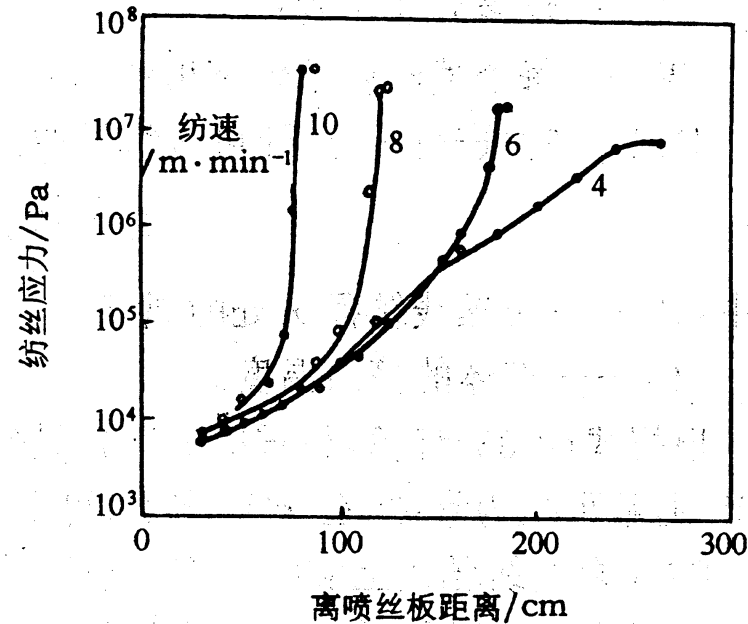

$$F_r(x) = \pi R_x^2 \sigma_{xx}(x) = \pi R_x^2 \eta_e \dot{\varepsilon}(x)$$

$$F_r(0) = \pi R_0^2 \sigma_{xx}(0) = \pi R_0^2 \eta_e \dot{\varepsilon}(0)$$

可以看出速度场、温度场与应力场的相互影响

$$\begin{array}{l} T_0 \uparrow, \eta_e \downarrow \quad F_r \downarrow \\ T_0 \uparrow, L_k \uparrow \quad \dot{\varepsilon} = \frac{dV_x}{dx} \downarrow \quad F_r \downarrow \end{array}$$

根据纺丝线上的力平衡方程式，可求得任意点 x 处的纺丝应力，从而确定纺丝线上的应力分布。



PET纺丝线上的应力分布

在**4000m/min**的纺速下，纺丝应力沿纺程几乎单调增加。当纺速更高纺丝线上出现颈缩现象时，颈缩点附近纺丝应力急剧增大。

3. 熔体纺丝线上的传热及温度分布

运动丝条和环境介质间的传热

① 丝条内部($0 < r < R$):

热传导

喷丝板处→卷绕点

丝条中心→表面

$$q = \frac{\lambda}{\delta} A \Delta T$$

δ : 厚度

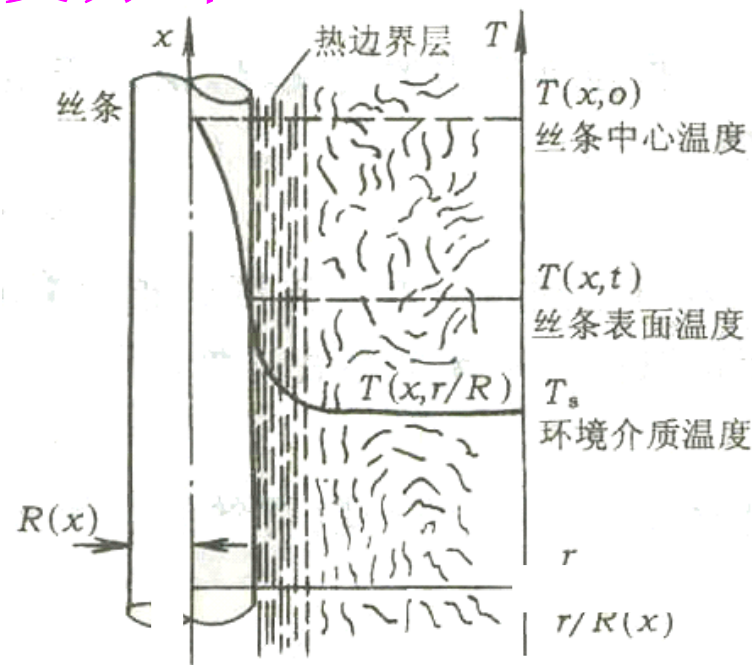


图 8-15 纺丝线传热

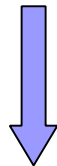
② 从丝条表面到环境介质:

主要为对流传热

- 自然对流: 自然冷却
- 强制对流: 冷却吹风

$$q = \alpha A(T - T_s)$$

③ 喷丝板处还有很小一部分为热辐射。



- 在纺丝线上有轴向温度场 ($T-x$)
- 径向温度场 ($T-r$)

(1)轴向温度分布

■ 假设：

①内能 U 的变化及流动过程中能量失散均忽略不计；②忽略热辐射；③在纺丝线上的任何一点上，聚合物流动是稳态的；④丝条在冷却过程中无相变热释放；⑤以拉伸应变速率和拉伸应力作粘性拉伸流动过程中产生的热量可以忽略；⑥沿丝条轴向的传热可忽略；⑦丝条径向无温差；并将丝条作圆柱形处理，其直径为 d 、密度为 ρ 、速度为 v 。

■ 确定方法：

- ① 测温仪直接测定。
- ② 热量守恒法推导。




对于纺丝线上一体积元

储热量

$$dq = W \cdot C_p \cdot dT = \frac{\pi d^2}{4} \rho V C_p dT$$

传热量（散热量）

$$dq = -\alpha \cdot \Delta A \cdot \Delta T = -\alpha \pi d \cdot d_x \cdot (T - T_s)$$


$$\frac{dT}{dx} = \frac{-4\alpha^*(T - T_s)}{vd\rho C_p} = \frac{-\pi d\alpha^*(T - T_s)}{WC_p}$$

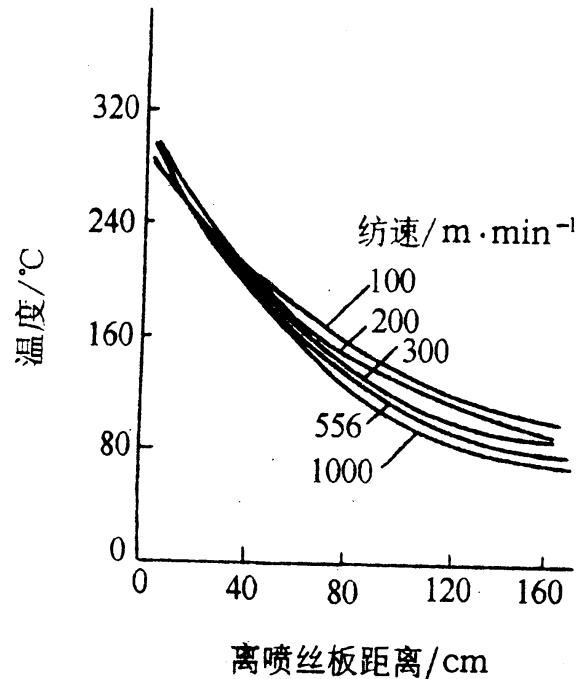
纺丝中无相变热时:

$$T_x = T_s + (T_0 - T_s) \exp\left(-\int_0^x \frac{\pi d\alpha^*}{WC_p} dx\right)$$

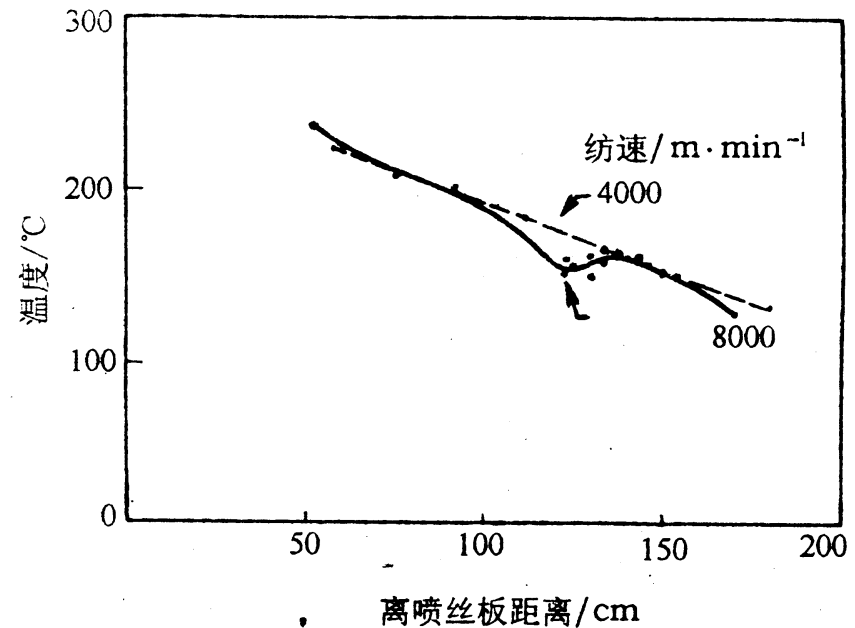
考虑相变热时:

$$T_x = T_s + (T_0 - T_s)(1 + k) \exp\left(-\int_0^x \frac{\pi d\alpha^*}{WC_p} dx\right)$$

C_p 和 W 通常可视为常数，在 a^* 确定后，可求得纺程上 x 处的温度 $T(x)$ 。



PA6纺丝线上的温度分布



PET纺丝线上的温度分布

PET纺速为**8000m/min**时，纺丝线上温度曲线与计算值不符，其原因是未考虑丝条冷却过程中的相变热。

(2)冷却长度 L_k

L_k : 从喷丝板至丝条固化点的距离。

求 L_k 的方法

- ①由纺程上直径分布: d 不变时所对应的距喷头距离
- ②由纺程上速度分布: v 不变时所对应的距喷头距离
- ③由纺程上温度分布:

无相变热时, 若固化点 $T=T_e$,

$$\frac{dT}{dx} = \frac{-4\alpha^*(T - T_s)}{vd\rho C_p} = \frac{-\pi d\alpha^*(T - T_s)}{WC_p}$$

$$\int_{T_0}^{T_e} \frac{dT}{T - T_s} = - \int_0^{L_k} \frac{\pi d(x)\alpha(x)}{WC_p} dx$$

$$\ln \frac{T_0 - T_s}{T_e - T_s} = \int_0^{L_k} \frac{\pi d(x)\alpha(x)}{WC_p} dx$$

$$L_k = \frac{WC_p}{\pi d\bar{\alpha}^*} \ln \frac{T_0 - T_s}{T_e - T_s} = \frac{\rho \bar{d} \bar{v} C_p}{4\alpha^*} \cdot \frac{T_0 - T_s}{T_e - T_s}$$

■ 影响温度分布的因素

- ①高聚物特性: $\rho \uparrow, C_p \uparrow \Rightarrow T_x \uparrow, L_k \uparrow$
- ②纺丝的初始条件: $T_0 \uparrow, W \uparrow \Rightarrow T_x \uparrow, L_k \uparrow$
- ③冷却条件: 风温 $T_s \uparrow \Rightarrow T_x \uparrow, L_k \uparrow$
风速 $\alpha^* \uparrow \Rightarrow T_x \downarrow, L_k \downarrow$
- ④运动学参数 W不变 $V \uparrow \Rightarrow d_x \downarrow T_x \downarrow, L_k \downarrow$
d不变 $V \uparrow \Rightarrow W \uparrow T_x \uparrow, L_k \uparrow$

(3) 丝条冷却的传热系数

V_y : 风速

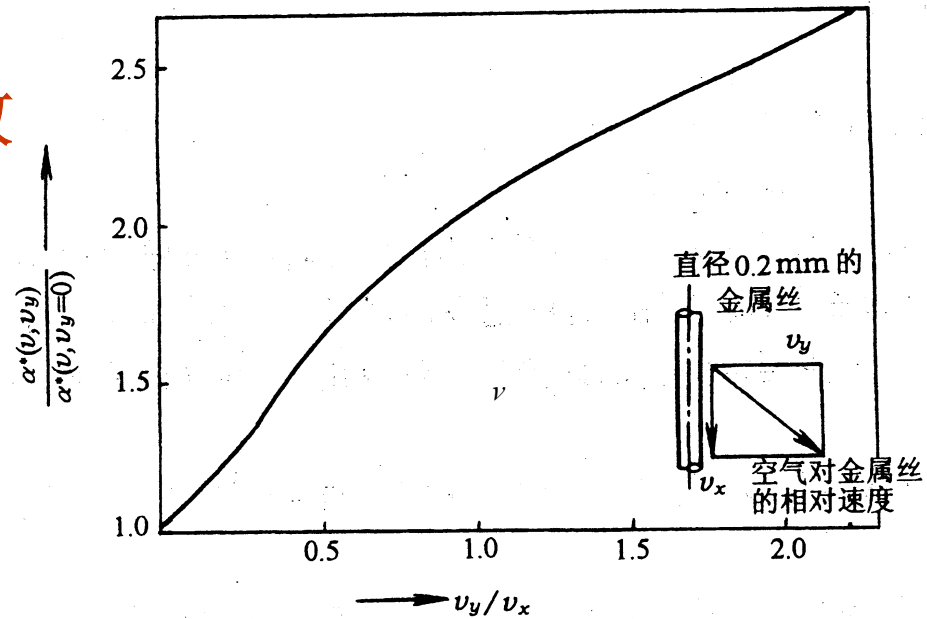
V_x : 丝条运动速度

冷却过程的鲁塞尔数 N_{nu} 和雷诺数 N_{Re} 的实验关系式:

$$N_{nu} = (\alpha^* d / \lambda_a) = 0.42 N_{Re}^{0.334} \left[1 + \left(\frac{8\nu_y}{\nu_x} \right)^2 \right]^{0.167}$$

$$N_{Re} = (\nu d / \nu_a)$$

d 为丝条的直径; λ_a 为空气导热系数, $2.76 \times 10^{-2} \text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$;
 ν 为 ν 运动粘度, $1.6 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$



空气速度分量 \mathbf{v} 保持恒定时, 传热系数随 \mathbf{v}_y 分量的变化

运动的丝条 $V=V_x$

又 $\because A=\pi d^2/4$

$$\alpha^* = 0.428A^{-0.333}V_x^{0.334} \left[1 + \left(\frac{8V_y}{V_x} \right)^2 \right]^{0.167}$$

$$= 0.428A^{-0.333} [V_x^2 + (8V_y)^2]^{0.167}$$

$$= 0.428A^{-0.333} 2V_y^{0.334}$$

在纺程上部, $V_x \ll 8V_y$

($V_y/V_x \gg 0.125$) 时

$$= 0.428A^{-0.333} V_x^{0.334}$$

在纺程下部, $V_x \gg 8V_y$

($V_y/V_x \ll 0.125$) 时

结论:

- 有横吹风时的传热系数是没有横吹风冷却的**2**倍
- 在纺丝线上丝条冷却的控制因素是变化的。

$V_y/V_x = 0.125$ 是在纺丝窗的中部位置。

在纺丝窗的上段纺丝线，冷却过程受冷却吹风速度 **V_y** 控制；此时，冷却吹风速度和温度变化对纤维不匀率的影响较大。

在纺丝窗的下段纺丝线，冷却过程决定于丝条速度 **V_x** 。

对于高速纺丝： **$V_x \gg V_y$** ， **$V_y/V_x = 0.125$** 的位置上移，冷却过程对纤维的影响较小，所以高速纺丝条抗干扰性好，质量稳定。

(4) 径向温度分布

Λ 为丝条的导热系数

T_R 为丝条的表面温度

由傅立叶定律:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_R = -\frac{(T_R - T_S)\alpha^*}{\lambda}$$

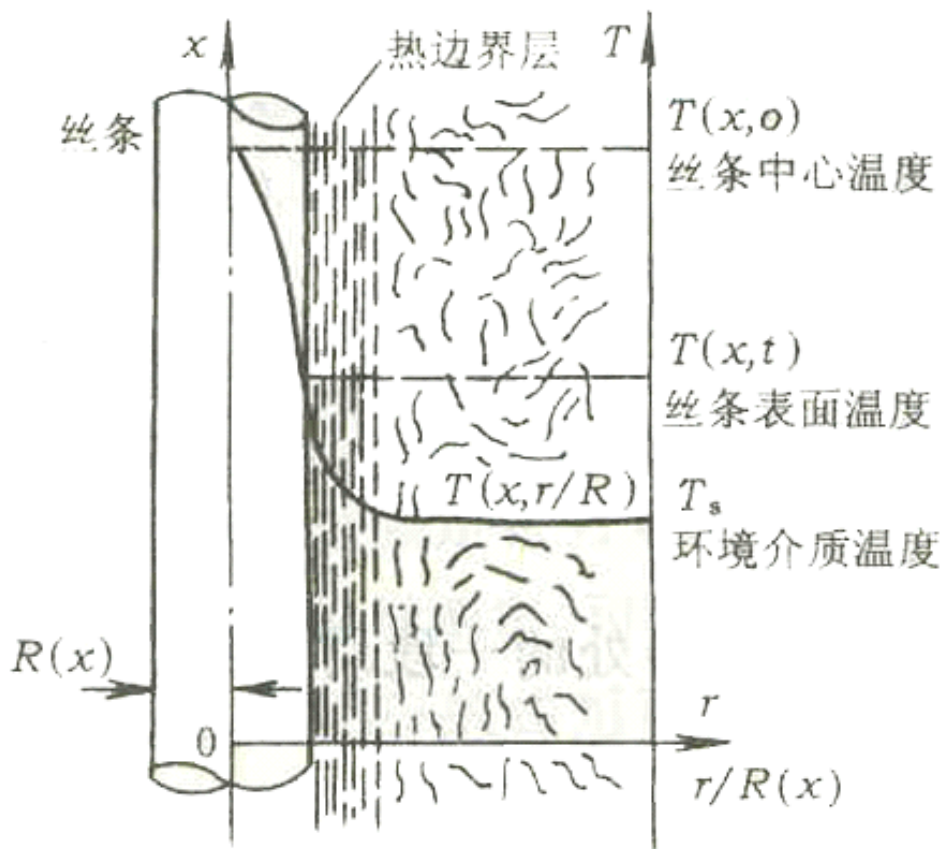


图 8-15 纺丝线传热过程示意图

$$\alpha^* \uparrow (V \uparrow, V_y \uparrow) \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial r} \uparrow$$

$$d \downarrow R \downarrow \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial r} \uparrow$$

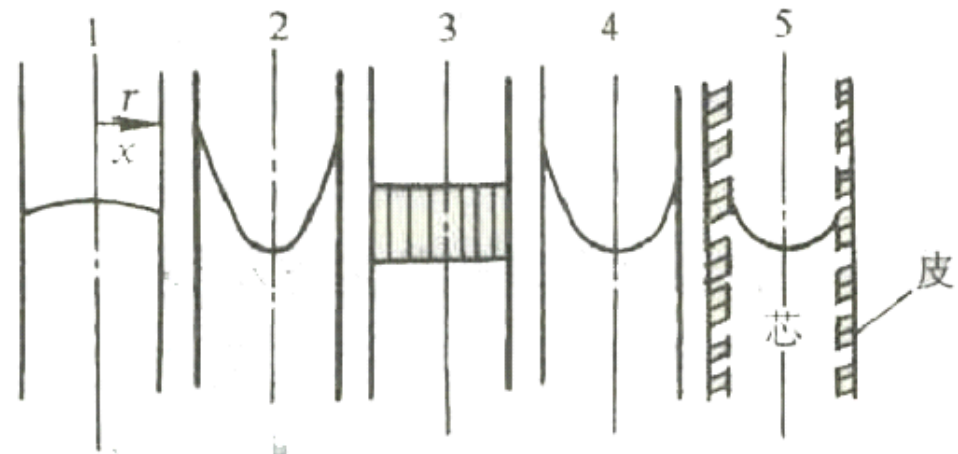


图 8-19 熔纺纤维的径向温度梯度物理性质和动力学特征

1—温度 2—聚合物粘度 3—轴向速度
4—张应力 5—结晶速率

对于高速纺、细旦丝、温度敏感性高聚物丝条表面温度与中心温度有差异，因而可能存在明显的皮芯结构，严重时会有龟裂现象。



三、熔体纺丝中纤维结构的形成

根据聚合物的结构层次，结合纤维的特点，可以将化学纤维的结构分成三个层次：

- **(1)成纤聚合物的链结构（Chain Structure）**

单个分子的结构和形态。包括成纤聚合物的组成、构型，以及分子量和分布、支化或交联等链空间不规则性。

- **(2)成纤高聚物的聚集态结构（Supramolecular Structure）**

成纤聚合物分子链聚集成一定规则排列的高分子聚集体结构。包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构和织态结构。

■ (3)纤维的形态结构（**Morphological Structure**）

包括微观形态结构和宏观形态结构.微观形态结构指微孔的形状、大小和分布等,宏观形态结构包括横截面形状、空隙大以及皮芯结构等。

聚集态结构形态结构，
与和成形的工艺条件密切相关。



纺丝线上纤维结构的形成和发展 \longleftrightarrow 高聚物的取向和结晶

(一) 熔纺过程中的取向作用

1. 取向的定义: 材料在应力场中结构单元沿外力作用方向上的择优排列是作用与响应的关系。

表征: 取向因数 f
双折射 Δn

2. 取向的作用

纺丝过程中的取向作用将影响:

结晶动力学

纤维中的晶体形态

拉伸工序的进行

成品纤维的取向度

3. 取向的工序

纺丝：预取向

拉伸：主要取向工序

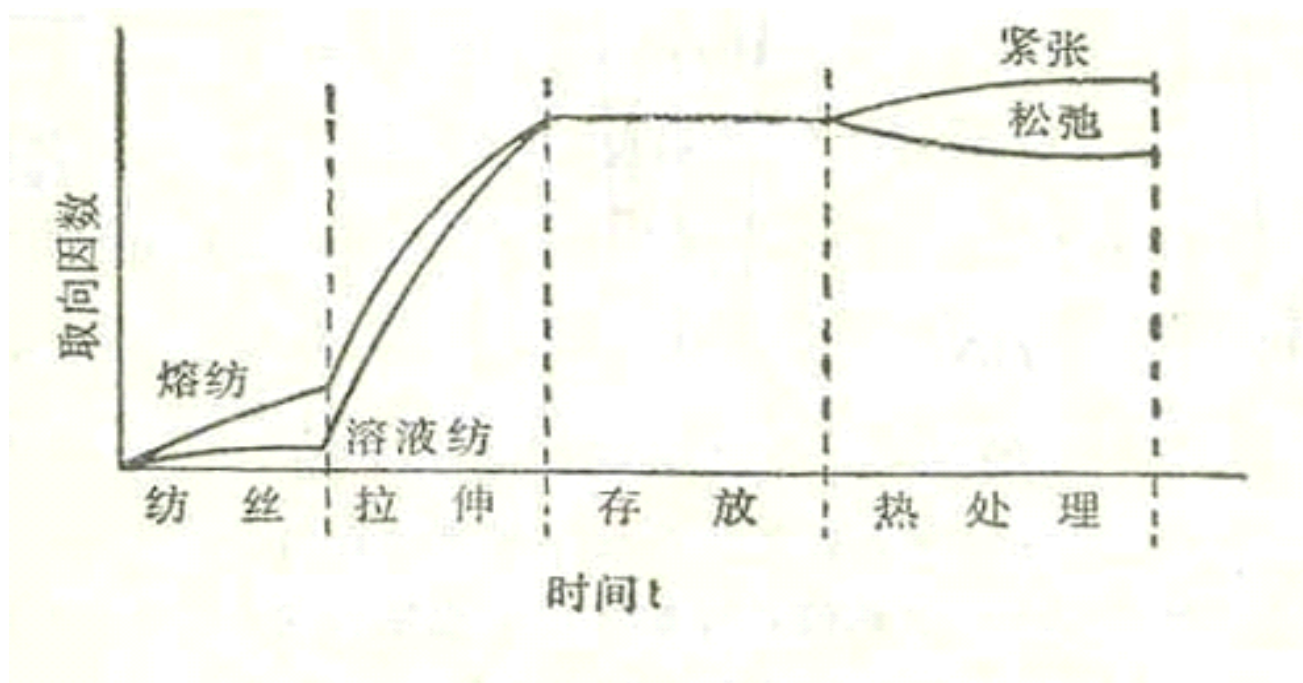


图 3-29 合成纤维制造过程中取向度变化示意图

4. 取向机理

纺丝过程中的取向作用有两种机理：

熔体状态下的流动取向

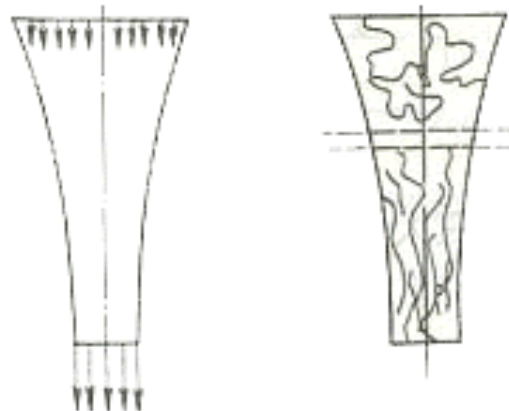
纤维固化区的形变取向

剪切流场取向：喷丝孔剪切流场中的流动取向

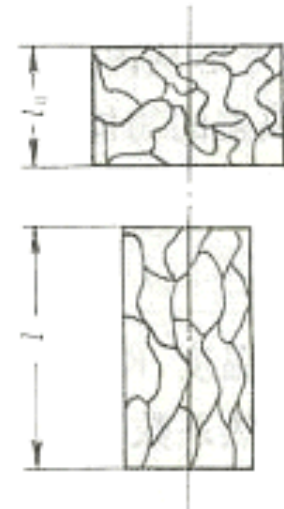
拉伸流动取向：纺丝线拉伸流场中的流动取向



(a) 喷丝孔剪切流场中的流动取向



(b) 纺丝线拉伸流场中的流动取向



(c) 弹性网络的形变取向

(1) 剪切流动取向

- 喷丝孔中的剪切流动取向，是在径向速度梯度场中的取向。
- 在稳态条件下：取向度正比于威森堡数 $\rightarrow \dot{\gamma} \cdot \tau$
- 由于喷丝孔中的熔体温度较高， τ 较小；流体挤出后出口胀大，发生松弛，解取向。所以在喷丝孔中的剪切流动取向对初生纤维的取向贡献很小，可以忽略不计。

(2) 拉伸流动取向

- 初生纤维的取向主要是拉伸流动取向的贡献
- 在稳态条件下：取向度取决于 $\rightarrow \dot{\varepsilon} \cdot \tau$
- 非稳态条件下：还要取决于时间 t 。
- 由于冷却吹风的作用熔体温度大幅降低， τ 增加；在纺丝线上拉伸流动区 $\varepsilon > 0$ ，且出现极大值。所以拉伸流动取向较大，初生纤维的取向主要是拉伸流动取向的贡献。



(3) 形变取向

- 拉伸形变取向发生在纺丝线上的固化区，是一种网络拉伸取向。
- 拉伸形变取向取决于拉伸比。

初生纤维的取向主要是拉伸流动取向的贡献

5. 沿纺程取向的发展

纺丝线上的取向度大小依赖于纺丝线上的应力历史和热历史。

(1) 纺程上基本不发生结晶时

I：接近喷头区，

↑ 拉伸流动取向 ↑ Δn 增加。

T高， η_e 小，使解取向作用也大，→取向度增加不大。

II：离喷头稍远区，

↑ 流动取向 ↑ Δn ↑ ↑

T迅速降低， τ ↑ ↑

η_e ↑ ↑ **F** ↑ 使解取向 ↓

→ Δn 相对增加迅速，

III：固化区附近：

η_e ↑ ↑，进一步流动取向困难，拉伸应力有限，形变取向困难，→ Δn 趋于饱和

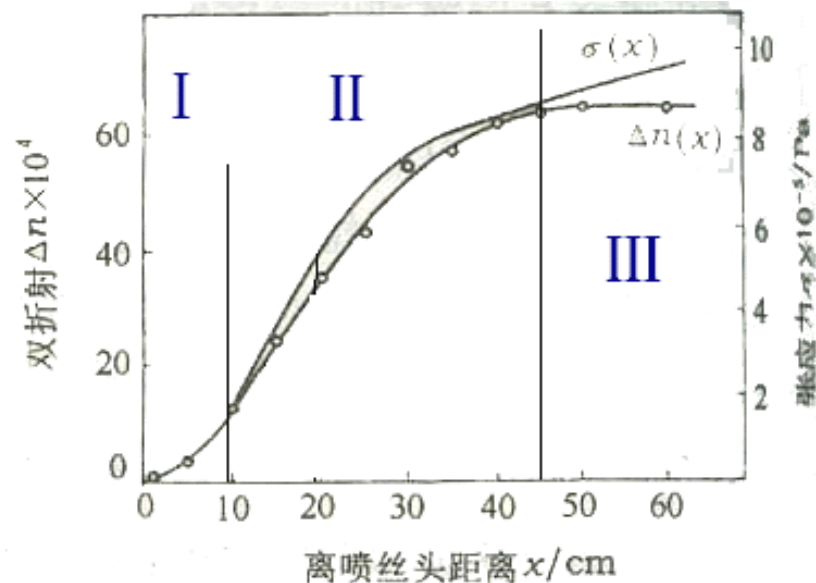


图 8-22 PET 纺丝线上的双折射分布

(2) 纺程上发生结晶时

以超高速纺**PET**为例:

流动形变区: 0-80cm, Δn 较小 (低, T高, η_e 小)

$$\Delta n = k \sigma_{xx}^m$$

结晶取向区: 80-130cm, Δn 陡增 (取向诱导结晶, 晶核形成, 导致微晶取向)

塑性形变区: >130cm,

Δn 略增后趋于饱和。

(空气阻力的存在使张应力不断增加; $\eta_e \rightarrow \infty$)

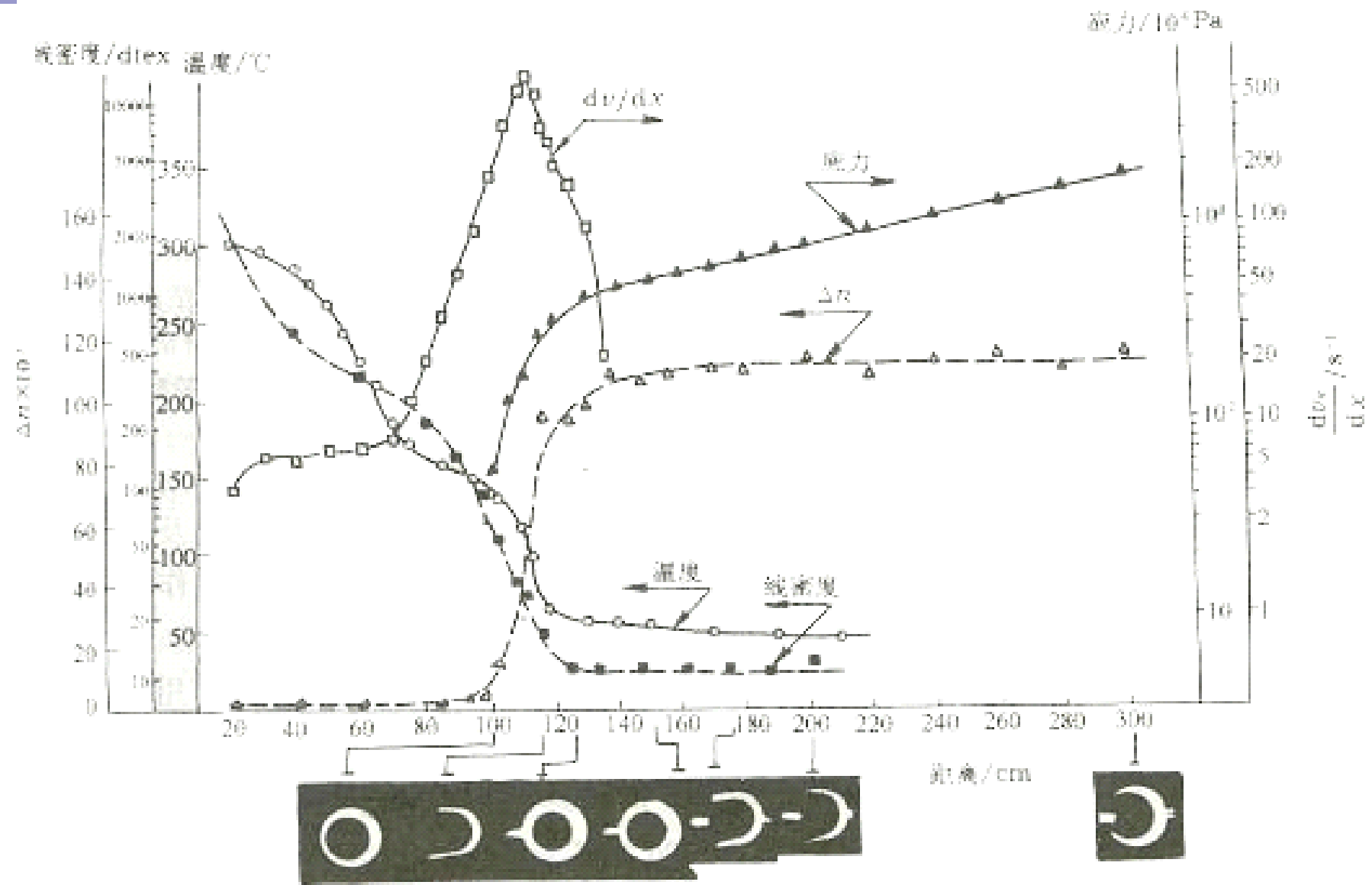


图 8-24 PET 纤维成型过程的典型特性

卷绕速度 6000m/min, 挤出温度 295 C, 孔径 $d=2.4\text{mm}$, 质量流量 8.4g/min

6. 纺丝条件对取向的影响

(1) 卷绕张力和速度的影响:

纺程上无结晶时: $V_L \uparrow$, 使 $\sigma_{xx} \uparrow$ $\Delta n \uparrow$

纺程上有结晶时: $V_L \uparrow$, 使 $\sigma_{xx} \uparrow$ 导致微晶取向 \uparrow ,

Δn 很快达到饱和值;

进一步使 $V_L \uparrow \uparrow$,

Δn 变化缓慢。

普通纺丝 **UDY**

高速纺 **POY**

超高速纺 **HOY, FOY**

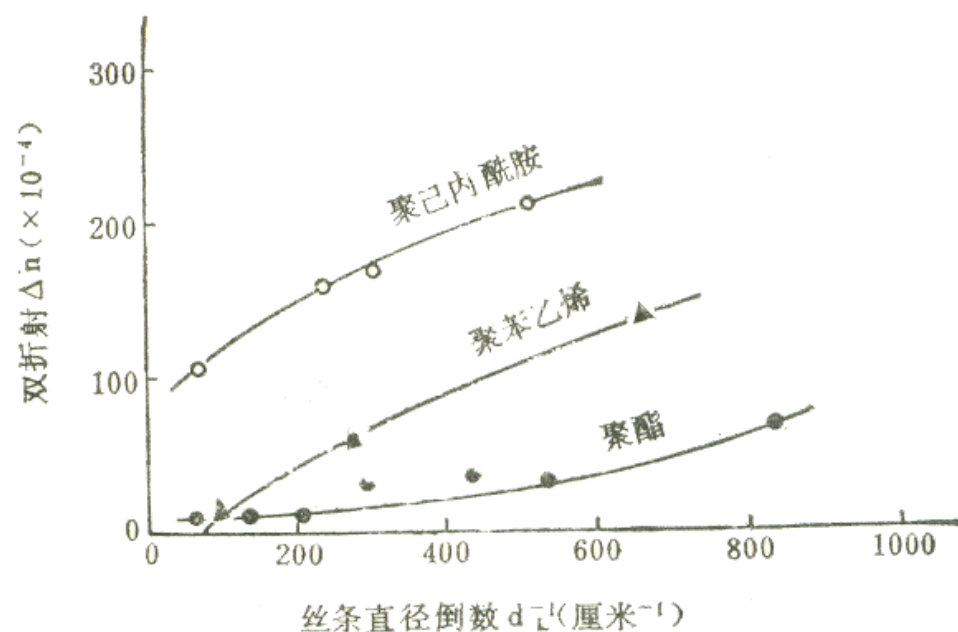


图 3-35 单纤维直径对卷绕丝双折射的影响
(卷绕速度 V_L 和形变比 S 恒定)

(2) 纤维细度的影响:

$$\mathbf{d} \downarrow \quad \Delta \mathbf{n} \uparrow$$

(3) 熔体泵供量的影响:

$$\mathbf{W} \uparrow \quad \Delta \mathbf{n} \downarrow$$

(4) 冷却条件的影响:

$$\mathbf{T}_s \downarrow \quad \mathbf{V}_y \uparrow \quad \eta_e \uparrow \quad \mathbf{F}_r \uparrow \quad \tau \uparrow$$

$$\mathbf{L}_k \downarrow \quad \varepsilon \uparrow$$

$$\rightarrow \Delta \mathbf{n} \uparrow$$

(5) 熔体温度的影响:

$$\mathbf{T}_o \uparrow \quad \eta_e \downarrow \quad \tau \downarrow \quad \Delta \mathbf{n} \downarrow$$

(6) 分子量

$$\mathbf{M} \uparrow \quad \eta_e \uparrow \quad \mathbf{F}_r \uparrow$$

$$\tau \uparrow$$

$$\rightarrow \Delta \mathbf{n} \uparrow$$



(二) 熔纺过程中的结晶

1. 概述

成纤高聚物必须具有一定的结晶能力，这关系到纤维尺寸稳定性和物理机械性能。

(1) 结晶的必要条件：化学结构和几何结构的对称与规整。


- **PA、PET**分子链比较规整。**PA**分子间作用力大。
- **PP**等规聚丙烯，有对称的**C**。

(2) 结晶的充分条件：时间、温度、应力

2. 初生纤维（卷绕丝）结晶的主要特征

(1) 晶格结构

- 成纤高聚物的晶体，大多数为对称性较小的晶系。如：三斜，单斜、正交等；也有少数为六角次晶。
- 不同纺丝条件会生成不同晶型。
PP: 快速冷却，六角次晶
缓慢冷却，单斜晶型



(2) 结晶度 θ_c

成纤高聚物结晶为不完整的半晶。

(3) 结晶形态及尺寸

成纤结晶形态有：片晶、球晶、柱晶等

晶粒尺寸 **$10-10^3\text{\AA}$**

(4) 晶区取向

结晶过程是在应力作用下发生的，结晶粒子有一定的取向。

3. 纺丝线的结晶动力学

- 纺丝线上的结晶过程是在应力作用下的非等温结晶过程。
- 取向与结晶有强烈的相互作用。

(1) 等温结晶动力学理论

结晶的两个过程：

晶核的生成：均相成核

异相成核

晶体生长：一维、二维、三维。

①结晶度与温度关系

$$\frac{d\theta}{dt} = (\theta_m - \theta_c) \int_0^t HV dt$$

H—成核速度（单位体积中单位时间的成核数）

V—晶体生长速度； **θ_m** —最大（平衡结晶度）

■ **T** ↑：晶核不稳定，成核速度 **H** ↓；

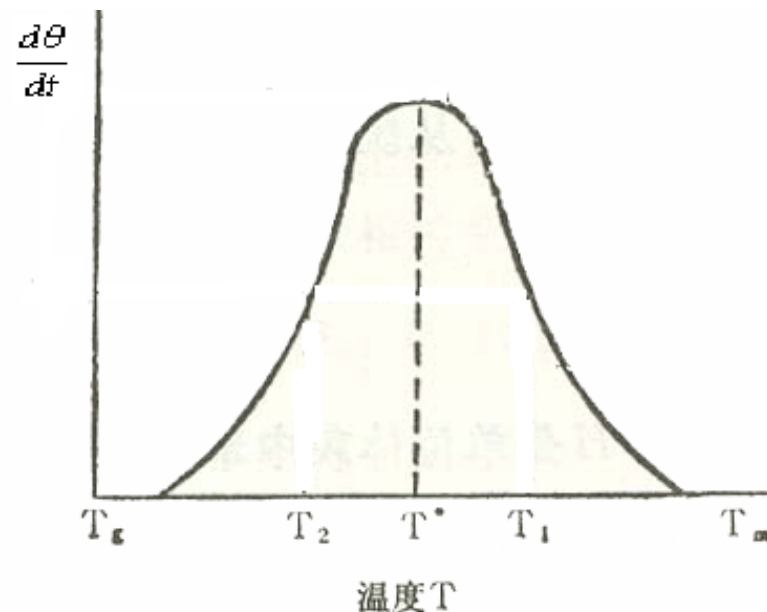
链段活动能力增加，晶体生长速度 **V** ↑。

■ **T** ↓：晶核稳定，**H** ↑；

链段活动能力降低，

V ↓

■ 在 **T_g** 与 **T_m** 之间有极大值。

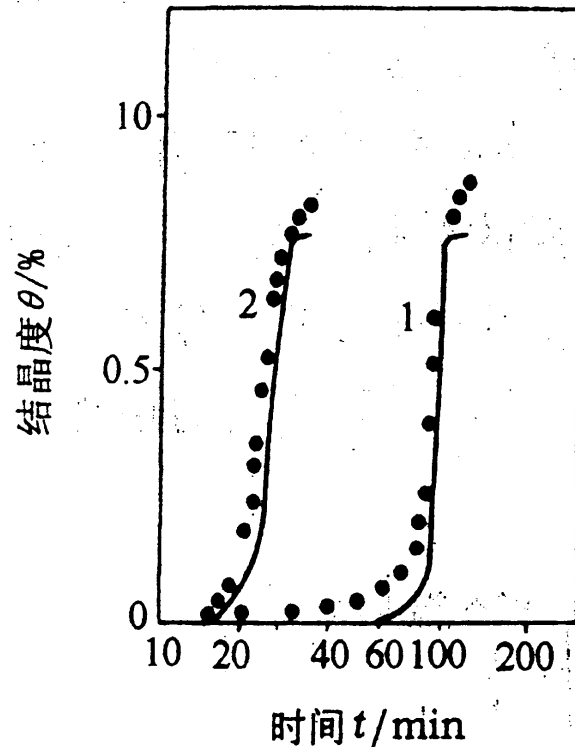


②结晶度与时间的关系

由Avrami方程式:

$$(1 - \theta_c) = \exp[-kt^n]$$

$t \uparrow \quad \theta_c \uparrow$



结晶特性曲线

由三个不同的区域组成:
结晶诱导期: 此区的结晶度低且上升缓慢。
结晶进行期: 结晶度急剧增加。
结晶结束期: 结晶趋于稳定。

实际上熔体纺丝成形过程是非等温结晶过程。

(2) 纺丝线的准等温结晶动力学

• 结晶速率常数**K**：在一定的温度下结晶度达到最大结晶度的**1/2**时，所需时间的倒数 $(t_{1/2})^{-1}$ 称为结晶速率常数。（这是一种粗略的定义方法）作为各种高聚物结晶速率比较的标准。

结晶速度快 $\rightarrow t_{1/2} \downarrow \quad k \uparrow$

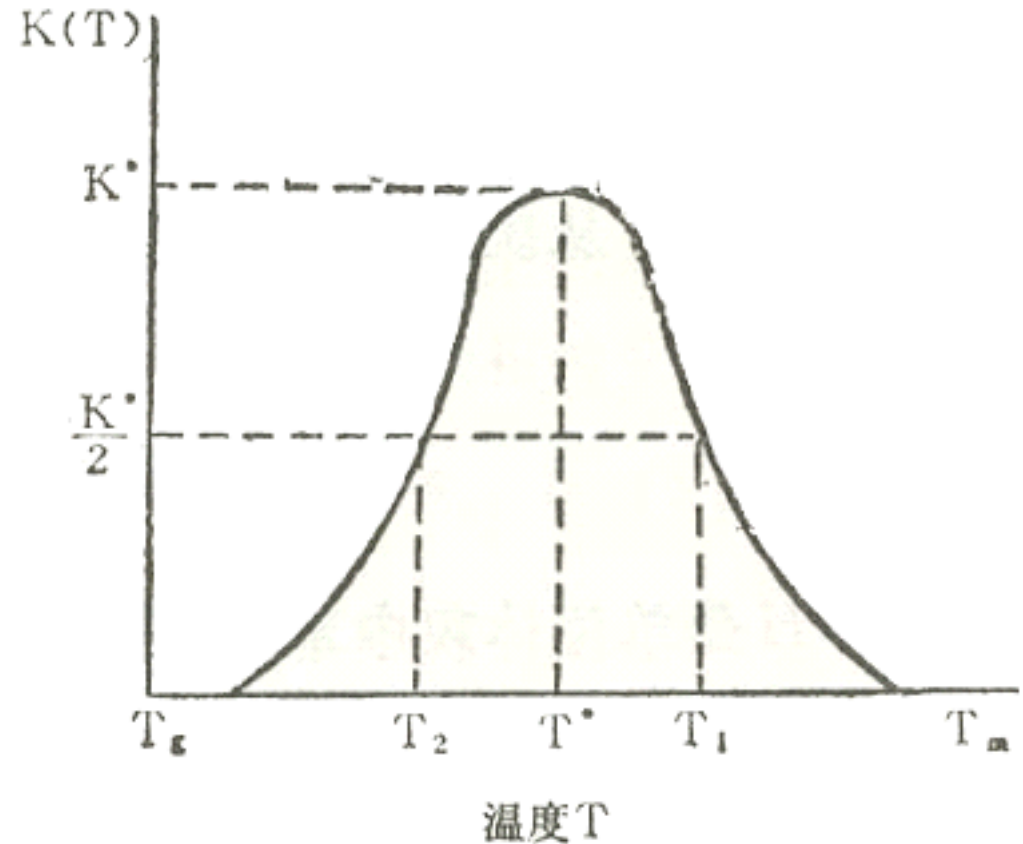
对同一种高聚物**K**是温度的函数

K~**T**曲线与 $dQ/dt \sim T$ 曲线有相似的变化规律。

- **K^*** 最大结晶速率常数
- 半结晶宽度: **$D = (T_1 - T_2)$**
- 动力学结晶能力 **G** : **$K(T)$** 曲线下的面积。

动力学结晶能力 **G** 是从准等温的角度来考虑非等温结晶过程的基本物理参数。

$$G = \int_{T_g}^{T_m} K(T) dT \approx k^* D$$



(a) 结晶速率常数 $K(T)$ 的温度依赖性

- **G** 的意义：某一聚合物从熔点 **T_m** 以单位冷却速度降低至玻璃化温度 **T_g** 时，所得到的相对结晶度。

成纤高聚物	PA66	PP	PA6	PET
G	133	35	6.66	1.1
G/G_{PET}	120	30	6	1

- 通过等温结晶动力学方法，得出了非等温条件下的相对结晶度，为预示熔体纺丝在非等温条件下卷绕丝所能达到的结晶度提供了依据。

- 丝条的结晶度近似为：

$$\theta_L \approx \int_0^{t_L} K[T(t)]dt \approx K^* (t_2 - t_1)$$

- 采用温度分布关系式， d 和 a^* 都应用在温度 T^* 时的值，可得到卷绕丝的结晶度为：

$$\theta(t_L) \approx K^* \frac{\rho C_p \cdot d(T^*)}{4\alpha^*(T^*)} \ln \frac{T^* + \frac{D}{2} - T_s}{T^* - \frac{D}{2} - T_s}$$

(2) 影响初生纤维结晶度的因素

①材料特性 K^* 、 D 和 $T^* G$:

随 K^* 、 D 、 G 增加而 θ 增加，随 T^* 增加而 θ 减小。

- 常规纺丝线上能结晶的是 **PA66** G 大
PP T_g 低
- 常规纺丝线上不能结晶的是 **PA6** 吸水后 T_g 降低，发生结晶
- 常规纺丝线上不能结晶的是 **PET**

②冷却速率 (a^* 、 ρ 、 C_p) 和 T_s

理论上：缓慢冷却 $a^* \downarrow \theta \uparrow$

快速冷却 $a^* \uparrow \theta \downarrow$

实际上： $a^* \uparrow$ 取向 \uparrow 取向诱导结晶 $\theta \uparrow$

③熔体温度： $T_0 \uparrow \theta \downarrow$

④直径 $d(T^*)$ ：与纺丝运动学参数 W 、 V_0 、 V_L 等有关，丝条直径 \uparrow 比表面小、冷却速率 \downarrow 结晶容易；但是取向诱导结晶 $\theta \downarrow$

实际上： $d \uparrow \theta \downarrow$

⑤卷绕张力: $F_{\text{exit}} \uparrow$, 使 $\sigma_{xx} \uparrow$ 使 $\Delta n \uparrow$, K^* 、 D 和 $T^* G \uparrow$ $\theta \uparrow$ 。

⑥纺丝速度: $v_L \uparrow$ 结晶时间 \downarrow $\theta \downarrow$

但是实际上: 取向诱导结晶 $\theta \uparrow$

PET常规纺丝线上不能结晶, 而高速纺丝时, 发生结晶。

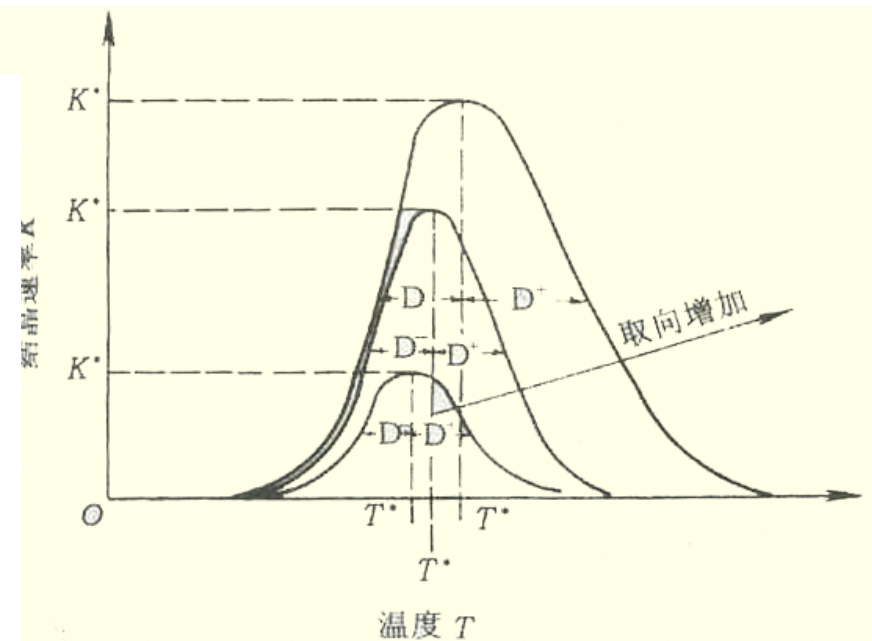
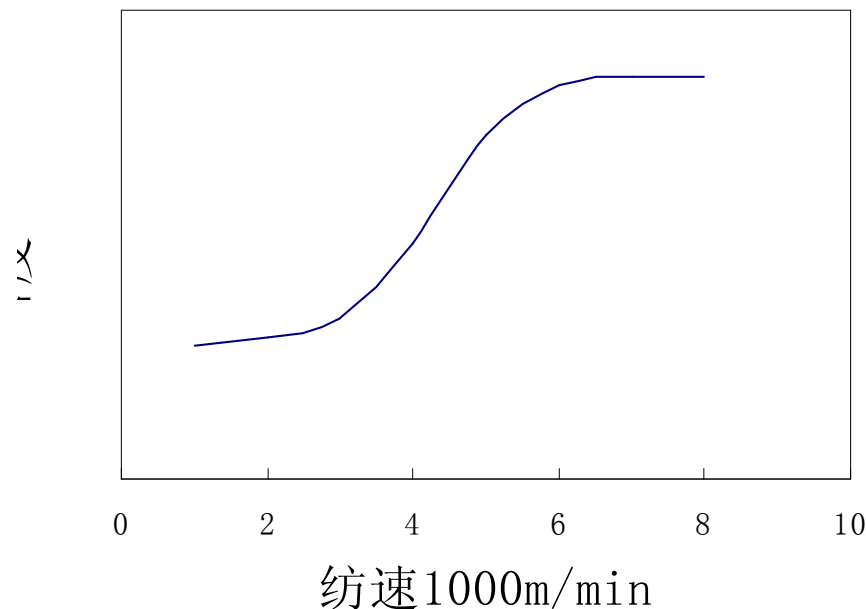


图 8-29 取向结晶过程的结晶速率与温度的关系

(3) 纺丝线上的取向结晶特点

① 结晶形态及结晶尺寸受取向度影响

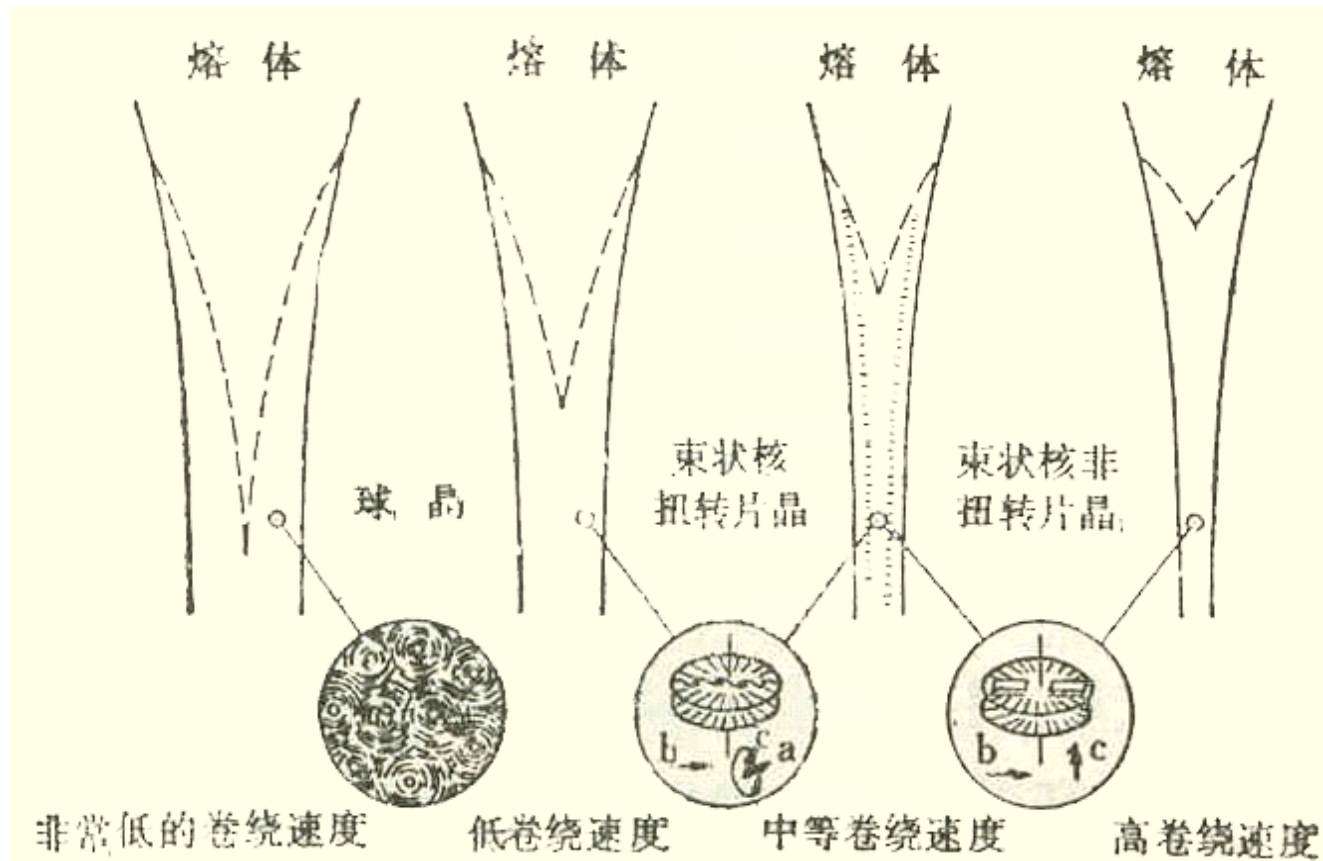


图 3-47 聚乙烯熔纺过程中结晶的形态模型

②结晶温度及结晶速率受取向度影响

$\Delta n \uparrow$, $T_{\text{结晶}}$ 及 $V_{\text{结晶}} \uparrow$

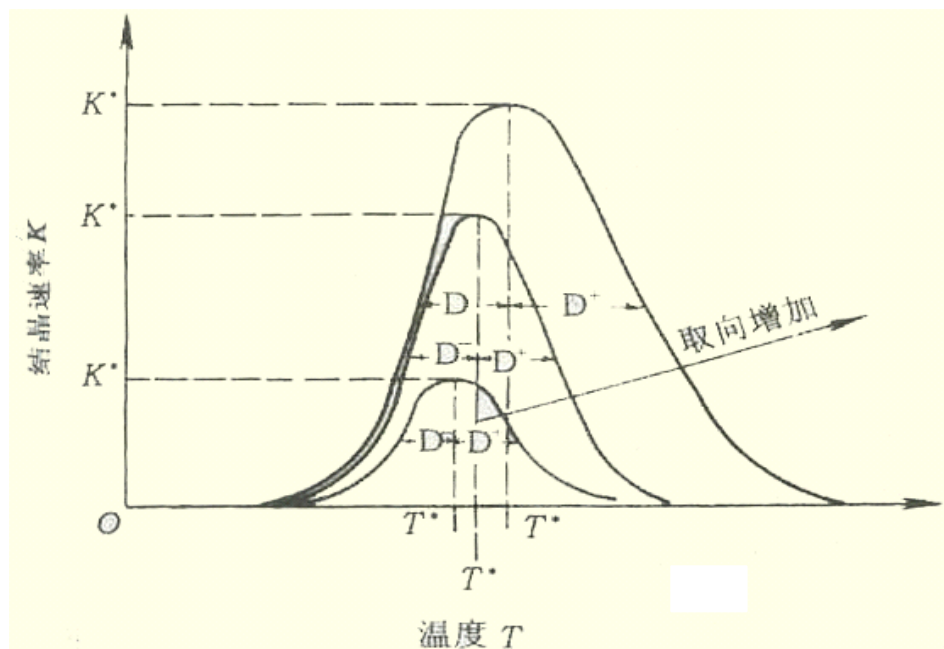


图 8-29 取向结晶过程的结晶速率与温度的关系



思考题：

- 1、什么是纺丝过程中的稳态和连续？
- 2、说明熔体纺丝过程中沿纺程 x 运动学量和动力学量以及温度分布的特点。
- 3、写出熔纺时力平衡方程式，并注明各力名称。
- 4、试推导冷却成形过程的流动取向和没有相变的温度分布微分方程。
- 5、简述纺丝过程的流动取向和形变取向，两种取向机理有哪些主要区别？
- 6、分析熔体纺丝时，影响纺程上温度分布的主要因素。



- 7、分析纺丝过程中，温度分布 $T(x)$ 对卷绕丝结构的影响。
 -
- 8、熔纺过程中，其冷却速率对卷绕丝的玻璃化温度有何影响，为什么？
- 9、分析影响卷绕丝预取向度的主要因素，说明为什么随纺丝速度的增加，喷丝头拉伸比的波动对预取向度的影响减小。
 -
- 10、分析影响卷绕丝结晶度的因素。
- 11、什么是结晶速率常数和动力学结晶能力？温度对结晶过程有何影响？
- 12、涤纶超高速纺丝时，丝条结晶的特点是什么？