

第三章

湿法纺丝工艺原理

第一节概述

一、工艺概述

1. 溶液纺丝工艺流程

原液制备→纺前准备（过滤、脱泡、混合）→纺丝→后处理（水洗、拉伸、热定型、卷曲、切断、打包）

2. 溶液纺丝的分类

在溶液纺丝法中，根据凝固方式不同，又分为：

- 湿法纺丝
- 干法纺丝
- 干湿法纺丝

(1) 湿法纺丝

从喷丝头毛细孔中挤出的纺丝溶液细流进入凝固浴，聚合物在凝固浴中析出而形成初生纤维的过程。

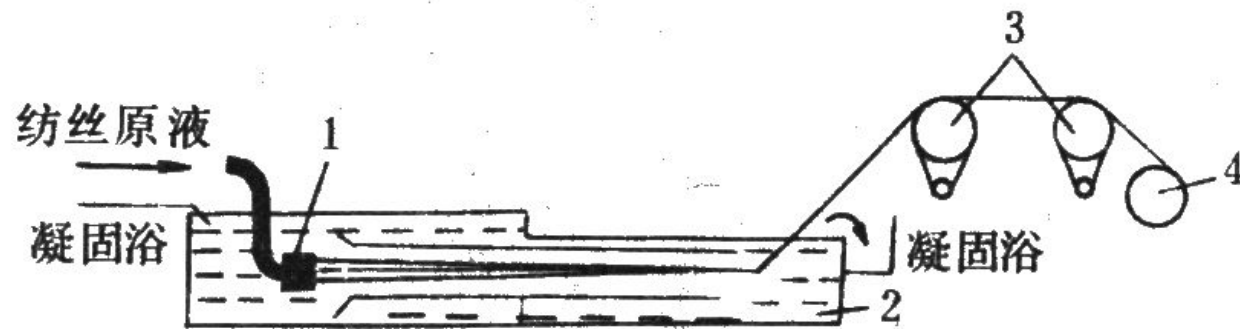
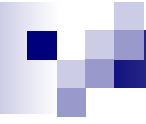


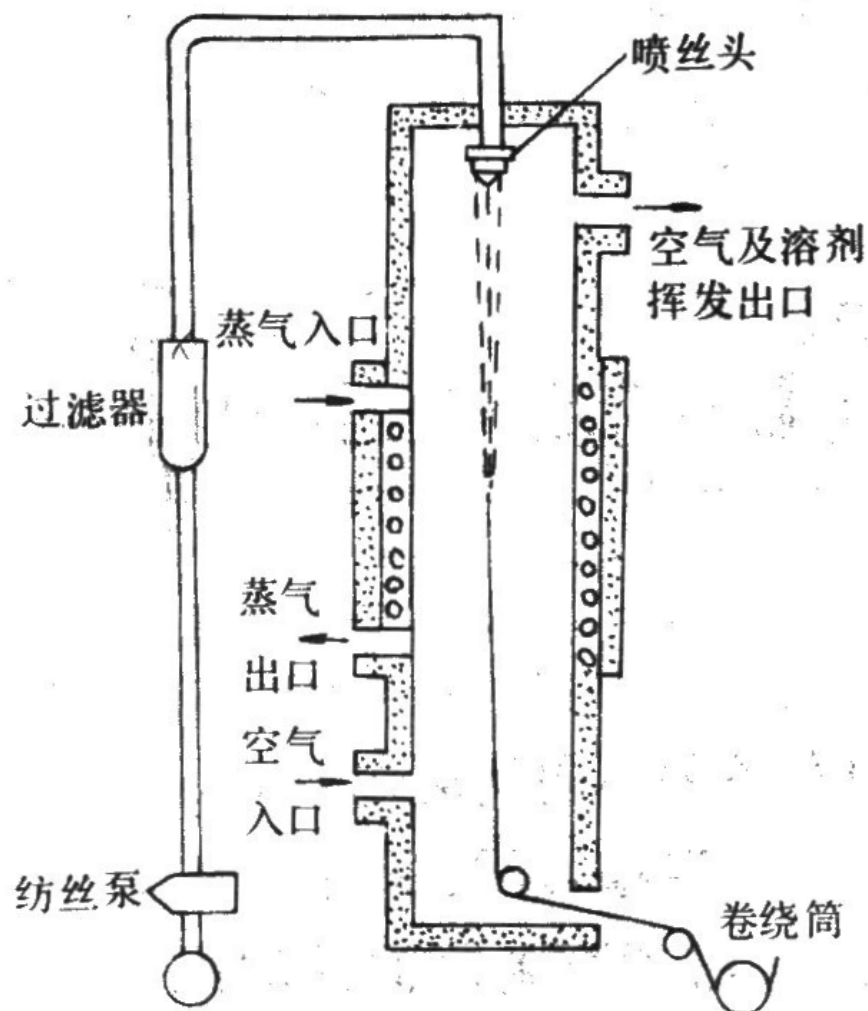
图1-4 湿法纺丝示意图


1-喷丝头 2-凝固浴 3-导丝盘 4-卷绕装置

- 
- 湿法纺丝中的扩散和凝固不仅是一般的物理和化学过程，对某些化学纤维如粘胶纤维同时还发生化学变化，因此，湿法纺丝的成形过程比较复杂，纺丝速度受溶剂和凝固剂的双扩散、凝固浴的流体阻力等因素限制，所以纺丝速度比熔体纺丝低的多。纺丝速度为**5~100m/min**，而熔体纺丝的卷绕速度为每分钟几百米至几千米。
 - 采用湿法纺丝时，必须配备凝固浴的配置、循环及回收设备，工艺流程复杂，厂房建筑和设备投资费用都较大，纺丝速度低，成本高且对环境污染较严重。
 - 目前腈纶、维纶、氯纶、氨纶、纤维素纤维以及某些由刚性大分子构成的成纤聚合物都需要采用湿法纺丝。


(2) 干法纺丝

从喷丝头毛细孔中挤出的纺丝溶液进入纺丝甬道。通过甬道中热空气的作用，使溶液细流中的溶剂快速挥发，溶液细流在逐渐脱去溶剂的同时发生浓缩和固化而成为初生纤维的过程。





采用干法纺丝时，首要的问题是选择溶剂。因为纺丝速度主要取决于溶剂的挥发速度，所以选择的溶剂应使溶液中的聚合物浓度尽可能高，而溶剂的沸点和蒸发潜热应尽可能低，这样就可减少在纺丝溶液转化为纤维过程中所需挥发的溶剂量，降低热能消耗，并提高纺丝速度。除了技术经济要求外，还应考虑溶剂的可燃性以满足安全防护要求。最常用的干法纺丝溶剂为丙酮、二甲基甲酰胺等。

- 
- 目前干法纺丝速度一般为**200~500m/min**，高者可达**1000~1500m/min**，但由于受溶剂挥发速度的限制，干纺速度还是比熔纺低，而且还需要设置溶剂回收等工序，故辅助设备比熔体纺丝多。
 - 干法纺丝一般适宜纺制化学纤维长丝，主要生产的品种有腈纶、醋酯纤维、氯纶、氨纶等。



(3) 干湿法纺丝


从喷丝头毛细孔中挤出的纺丝溶液先经过一段空气层，然后进入凝固浴凝固成形的过程。与普通湿法纺丝相比，纺丝速度提高**5~10**倍。


2. 纺丝溶液的制备和纺前准备

(1) 纺丝溶液的制备

对于溶液纺丝纺丝溶液的制备有两种方法：

- 一步法：将聚合后的聚合物溶液直接送去纺丝，这种方法称一步法。必须采用均相聚合，只有腈纶可采用一步法。
- 二步法：先将聚合得到的溶液分离制成颗粒状或粉末状的成纤聚合物，然后在溶解制成纺丝溶液，这种方法称为二步法。

- 
- 目前在采用溶液纺丝法生产的主要化学纤维品种中，只有腈纶既可采用一步法，又可采用二步法纺丝，其它品种的成纤聚合物，无法采用一步法生产工艺。虽然采用一步法省去的聚合物的分离、干燥、溶解等工序，可简化工艺流程，提高劳动生产率，但制得的纤维质量不稳定。


- 
- 在纤维素纤维生产中，由于纤维素不溶于普通溶剂，所以通常是将其转变成衍生物（纤维素黄酸酯、纤维素醋酸酯、纤维素氨基甲酸酯**CC**等）之后，再溶解制成纺丝溶液，进行纺丝成形及后加工。采用新溶剂（**N-甲基吗啉-N-氧化物**）纺丝工艺时，纤维素可直接溶解在溶剂中制成纺丝溶液（**Lyocell**）。
 - 纺丝溶液的浓度根据纤维品种和纺丝方法的不同而异。通常，用于湿法纺丝的纺丝溶液浓度为**12%~25%**；用于干法纺丝的纺丝溶液浓度则高一些，一般在**25%~35%**之间。

(2) 纺前准备

采用二步法时，需要选择合适的溶剂将成纤聚合物溶解，所得的溶液在送去纺丝之前还要经过混合、过滤和脱泡等工序，这些工序总称为纺前准备。

- 混合：混合的目的是使各批纺丝溶液的性质（主要是浓度和粘度）均匀一致。
- 过滤：过滤的目的是除去杂质和未溶解的高分子物。

纺丝溶液的过滤，一般采用板框式压滤机，过滤材料选用能承受一定压力、并具有一定紧密度的各种织物，一般要连续进行**2~4**道过滤。后一道过滤所用的滤材应比前一道更致密，这样才能发挥应有的效果。

- 
- 脱泡：脱泡是为了除去留存在纺丝溶液中气泡。这些气泡会在纺丝过程中造成断头、毛丝和气泡丝而降低纤维质量，甚至使纺丝无法正常进行。脱泡过程可在常压或真空状态下进行。在常压下静置脱泡，因气泡较小，气泡上升速度很慢，脱泡时间很长；而在真空状态下脱泡，真空度越高，液面上压力越小，气泡会迅速胀大，脱泡速度可大大加快。

3. 湿法纺丝工艺过程

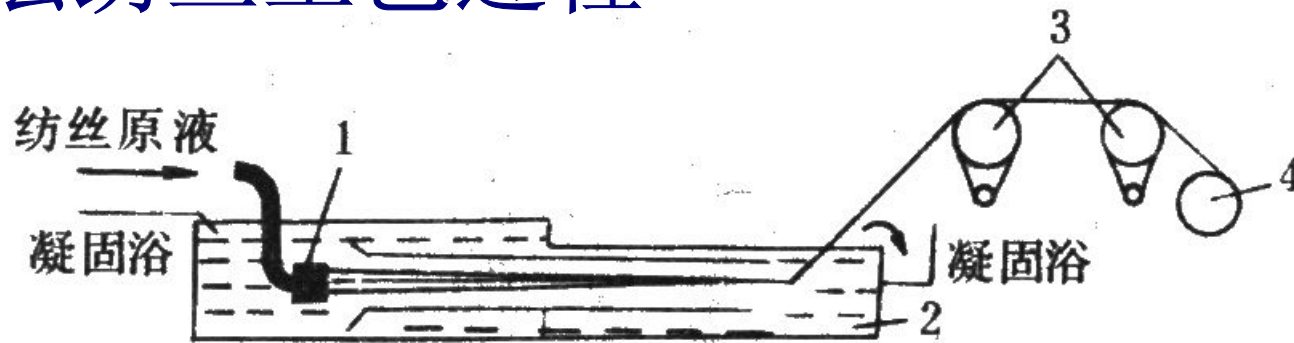


图1-4 湿法纺丝示意图

1-喷丝头 2-凝固浴 3-导丝盘 4-卷绕装置

纺丝溶液经混合、过滤和脱泡等纺前准备后，送至纺丝机，通过纺丝泵计量，经烛形过滤器、鹅颈管进入喷丝头（帽），从喷丝头毛细孔中挤出的溶液细流进入凝固浴，溶液细流中的溶剂向凝固浴扩散，浴中的凝固剂向细流内部扩散(双扩散)。于是聚合物在凝固浴中析出而形成初生纤维。

4.熔纺和湿纺的不同

纺丝方法	熔纺	湿纺
纺丝体系组成	一元（高聚物）	二元（干法）高聚物+溶剂 三元（湿法）高聚物+溶剂+沉淀剂
固化过程机理	传热	传热、传质、扩散、相分离
纺丝速度	每分钟几百米至几千米	每分钟几米至几十米
工艺流程	简单	复杂
设备	自动化和精度要求高	自动化和精度要求一般
环境污染	环境污染较轻	环境污染较严重
经济	成本低	必须配备凝固浴的配置、循环及回收设备，成本高。

第二节 聚合物的溶解

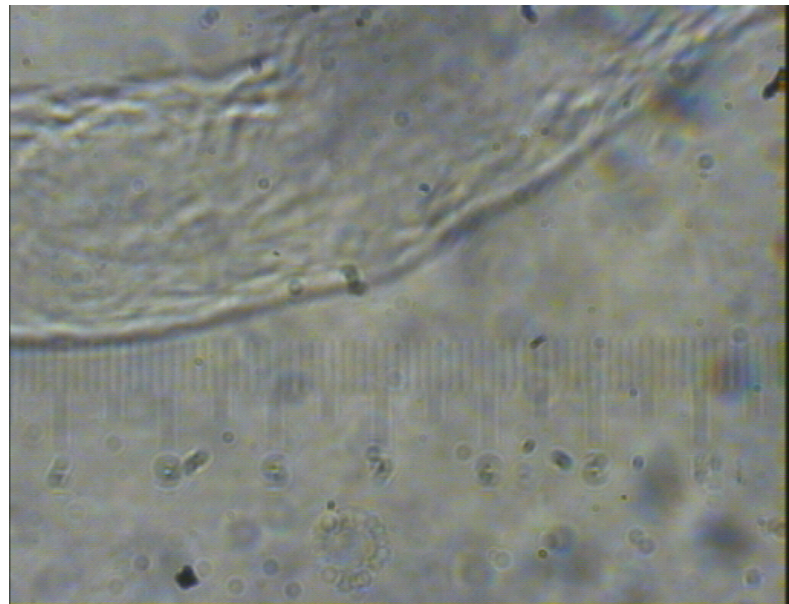
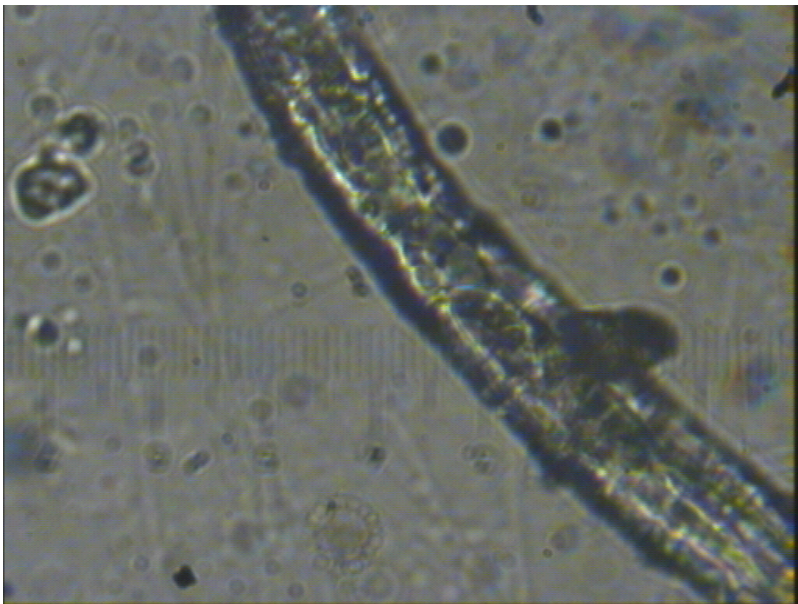
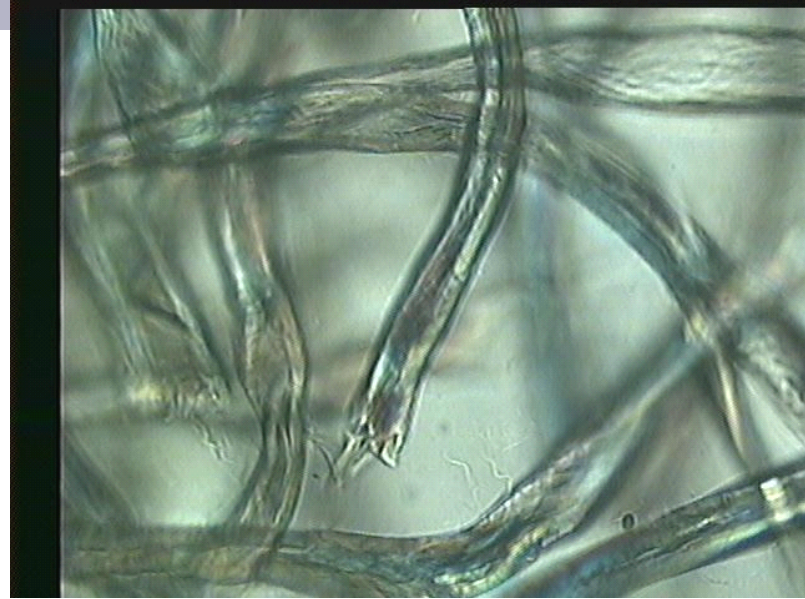
一. 溶解过程的特点和热力学解释

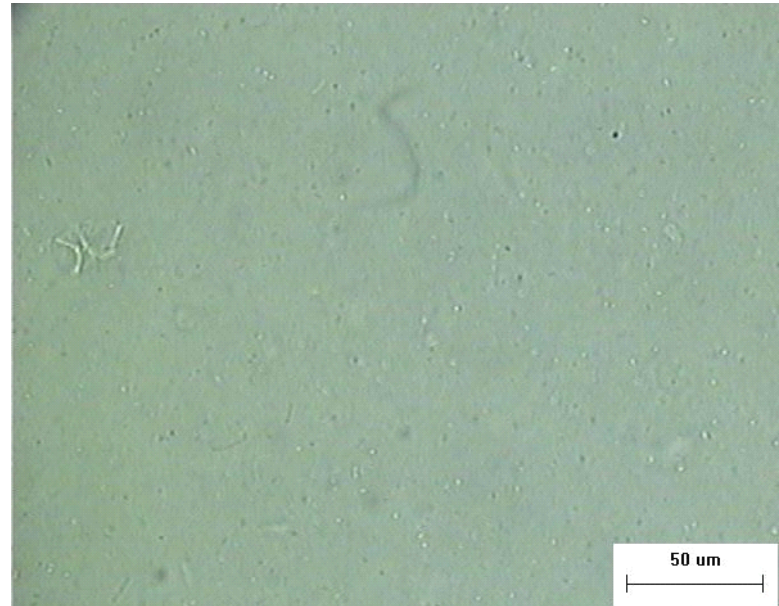
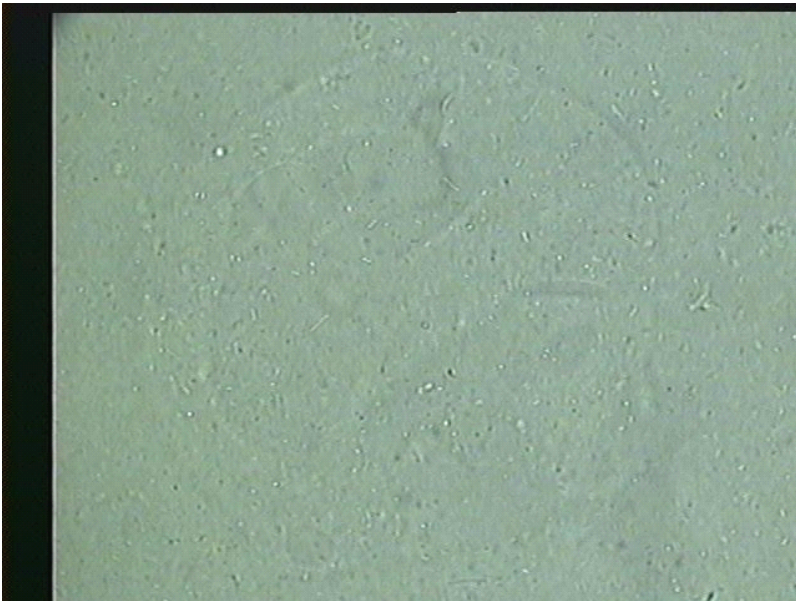
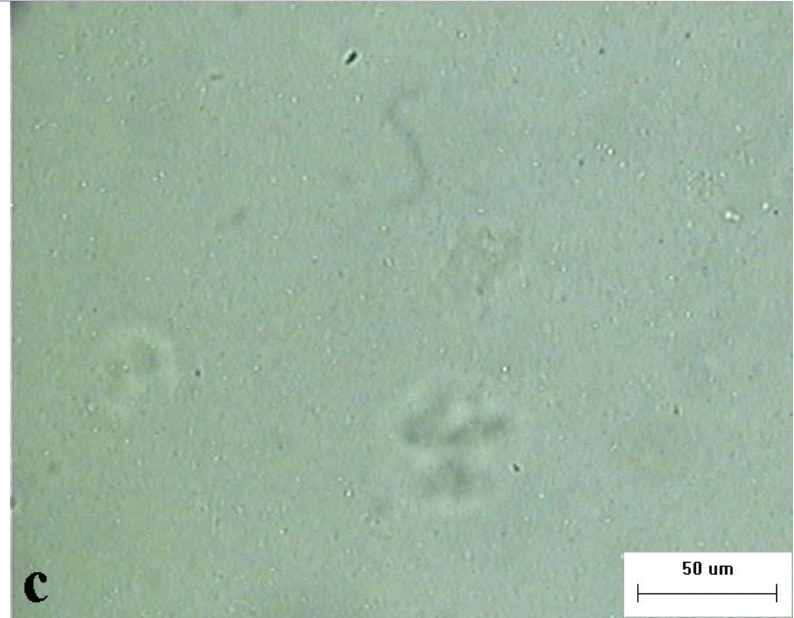
(1) 聚合物溶解过程的特点


聚合物的溶解过程是聚合物大分子在溶剂分子的作用下，使大分子之间的作用力不断减弱，进而均匀地与溶剂分子相互混合直至成为分子分散的均相体系的过程。

■高聚物的溶解过程一般分为两个阶段：先溶胀后溶解。

首先是溶剂分子扩散进入高聚物的外层，并逐渐由外层进入内层，使高聚物体积膨胀，称为膨胀阶段；然后，大分子逐渐进入到溶剂中去，直到形成均匀的溶液，达到完全溶解。





- 
- **交联高聚物只溶胀，不溶解。**
 - **高聚物支化度越高，溶解度越低。**
 - **晶态高聚物的溶解是先熔融后溶解。**

由于晶态高聚物的分子排列规整，堆砌紧密，分子间作用力很强，溶剂分子很难渗入高聚物内部，因此晶态高聚物的溶解要比非晶态高聚物困难的多。

- **高聚物的极性越高，越容易溶解。**

非极性的晶态高聚物在室温下很难溶解，一般需升高温度，甚至到熔点附近，晶态转变为非晶态后才能溶解，例如全同立构聚丙烯在十氢萘中需135℃才能溶解。极性晶态高聚物在室温下溶解于极性溶剂中，如聚酰胺可溶于甲苯酚、40%硫酸、苯酚-冰醋酸的混合溶剂中；聚乙烯醇可溶于水、乙醇等。



- **高聚物的溶解速度较小。**

高聚物的溶解速度较之小分子物质的溶解过程要慢的多，一般需要几个小时乃至数天。由于高聚物与溶剂分子的尺寸相差悬殊，两者分子运动的速度存在数量级的差别，因此，当高聚物与溶剂混合后，溶剂分子很快渗透进入高聚物，而高聚物向溶剂扩散速度却非常慢。

2. 聚合物溶解过程的热力学

1. 聚合物溶解过程中的分子运动变化:

大分子之间 } 作用力 ↓ 大分子与溶剂间作用力 ↑
溶剂之间 }

各种分子空间排列状态数及运动自由度 ↑

2. 聚合物溶解过程中的热力学参数变化:

$\Delta F_m < 0$ 溶解过程可以自发进行

$$\Delta F_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

$$= X_1 \Delta H_{11} + X_2 \Delta H_{22} - \Delta H_{12} - X_1 T \Delta S_{11} - X_2 T \Delta S_{22} + T \Delta S_{12}$$

溶解过程中熵的变化是增加的, 即 $\Delta S > 0$, 因此 ΔF_m 的正负取决于 ΔH_m 的正负和大小。

3. 聚合物的溶解类型

通常根据聚合物—溶剂体系在溶解过程中热力学函数的变化，大体可以划分为下述两种类型的溶解情况。

(A) 由热焓变化决定的溶解过程

在这类体系中，溶解过程所发生的熵变与过程的热焓变化相比非常小，可以忽略，


$$\Delta S_m \approx 0,$$

$$\text{则 } \Delta F_m = \Delta H_m = X_1 \Delta H_{11} + X_2 \Delta H_{22} - \Delta H_{12}$$

聚合物溶解的条件： $\Delta F_m < 0$,

$$\text{即： } |\Delta H_{12}| > |x_1 \Delta H_{11} + x_2 \Delta H_{22}|$$

■特征： $\Delta S_m \approx 0$, $\Delta H_m < 0$



适用范围：极性高聚物（特别是刚性链的高聚物）在极性溶剂中所发生的溶解过程，由于大分子与溶剂分子的强烈相互作用，溶解时放热（ $\Delta H_m < 0$ ），使混合体系的自由能降低（ $\Delta F_m < 0$ ）而高聚物溶解。

(B) 由熵变决定的溶解过程

- 一般，非极性高聚物在非极性溶剂中的溶解过程属于这类型。溶解过程不放热或发生某种程度的吸热（ $\Delta H_m > 0$ ）；同时过程所发生的熵变很大（ $\Delta S_m > 0$ ）。
- 特征： $\Delta S_m \gg 0$ ， $\Delta H_m \geq 0$
- 上述只是两种不同类型体系溶解过程的一般特征。事实上，极性高聚物在极性溶剂中的溶解也可发生无热或吸热现象，情况是较复杂的。

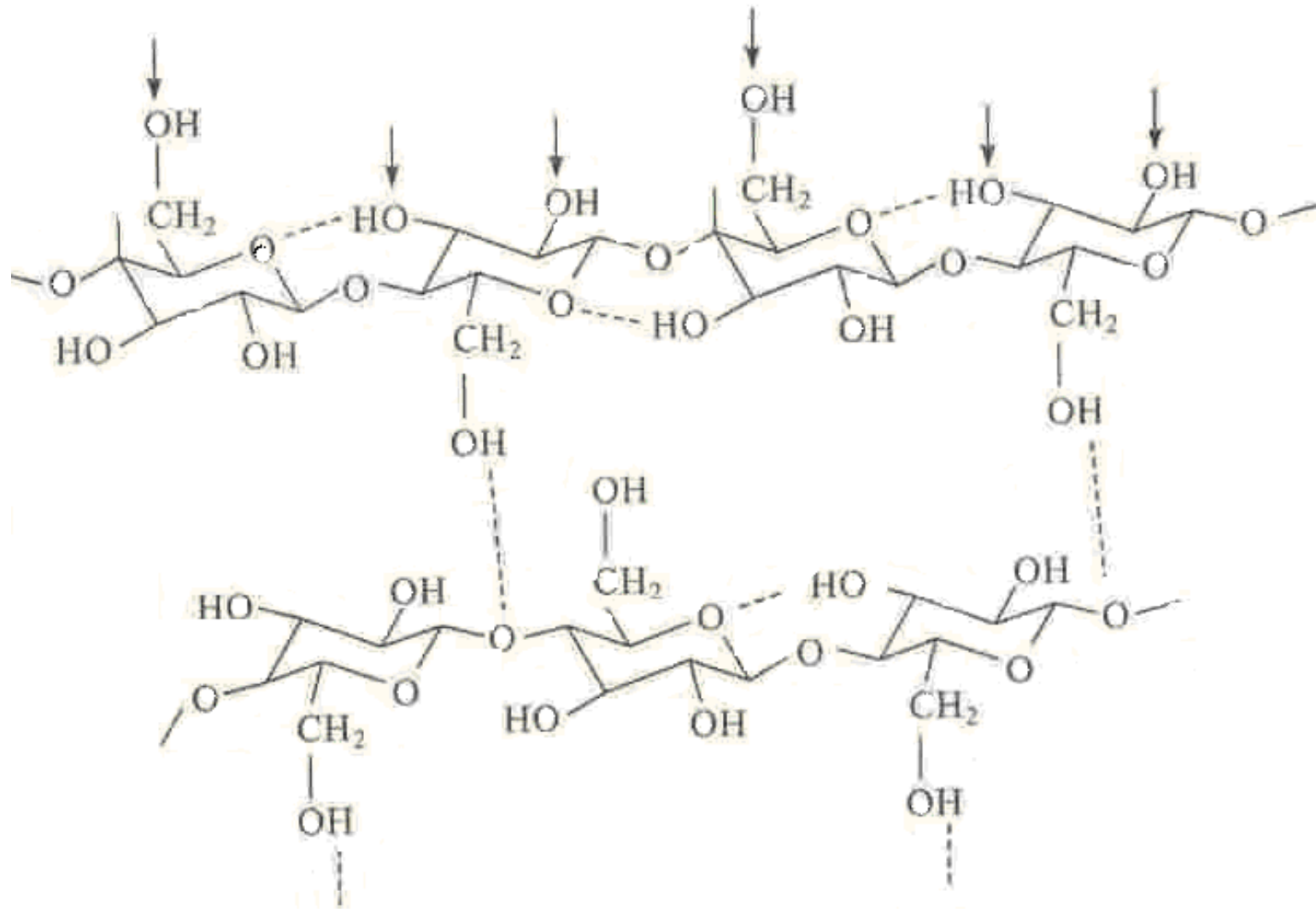
二、影响溶解度的结构因素

(一) 大分子链结构的影响

1. 分子间作用力越强，聚合物越难溶解。

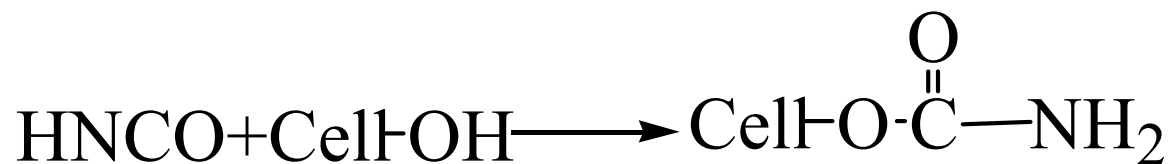
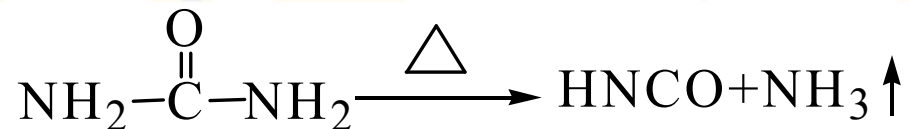
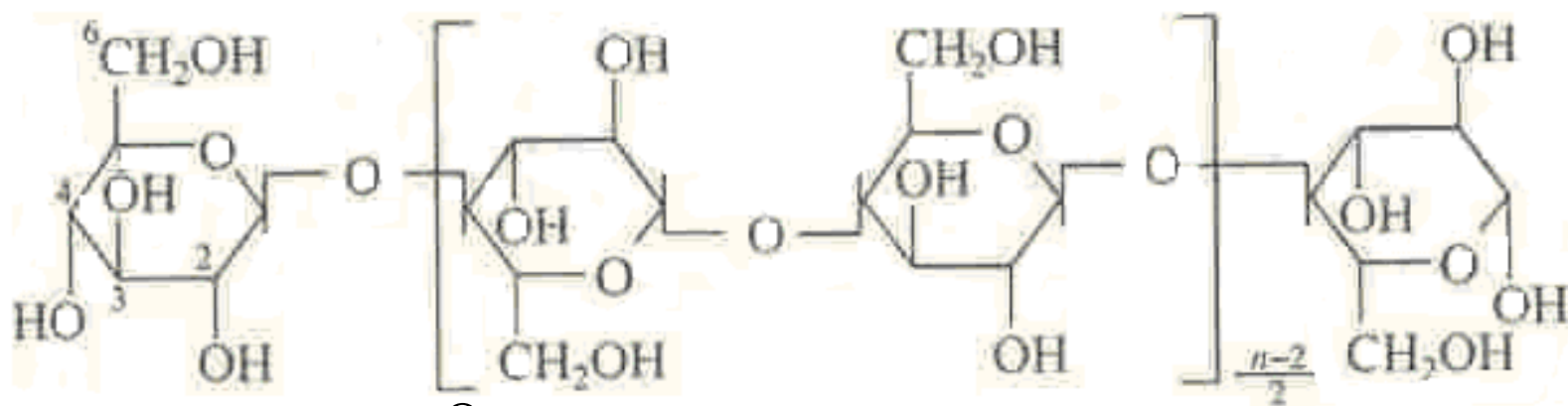
分子间作用力 \uparrow ， 则溶解度 \downarrow

如能减弱大分子之间的作用力，将使聚合物的溶解度有显著增加。例如有丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯等低极性官能团的单体与丙烯腈共聚，所得到的丙烯腈共聚体的溶解度要比丙烯腈均聚物大得多。



2. 大分子主链上官能团亲水性越强，聚合物越易溶解

在聚乙烯醇的分子链上，如果含有**3%~15%**摩尔的残余醋酸基，其溶解度要比完全皂化的聚乙烯醇为高；而且，在大分子链上交替分布的羟基和残余醋酸基的链段越长，其溶解度就越低；在纤维素的羟基上引入少量的乙基、乙氧基、酯基，也明显地提高了纤维素在碱中甚至在水中的溶解度。



• 纤维素氨基甲酸酯的酯化度对其溶解性的影响

表4.2 不同含氮量的纤维素氨基甲酸酯的溶解情况

含氮量/wt%	2	3	5	6	8
溶解情况	部分溶解	部分溶解	部分溶解	溶解	溶解
毛胶*	很多	多	多	较少	极少

(*: 粘胶纤维生产中, 将观察载玻片之间的原液中未溶解的纤维称为毛胶。毛胶量常用于直观判断粘胶溶解情况。在此是判断纤维素氨基甲酸酯溶解情况。)



3. 大分子主链上官能团分布的均匀性越差，溶解度越高

残余醋酸基在空间位置排列不规则的聚乙烯醇，其溶解度较高。这是因为结构不规则的分子链的结晶能力较差，聚合物的结晶度低，溶解度高。

4. 高聚物分子链的柔性越大，越易溶解

例如，刚性分子链的高聚物在室温下的溶剂中仅能发生有限的溶胀，只有在高温下才能溶解。

芳纶：聚对苯二甲酰对苯二胺 只溶于发烟硫酸。



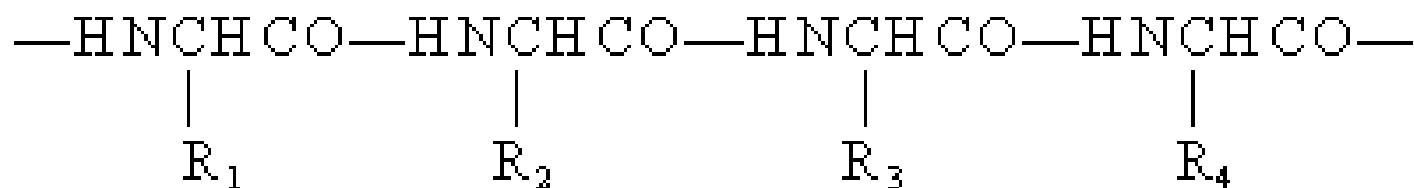
5. 高聚物交联度越大，溶解度越低

在高聚物分子链中引入少量的化学交联点，会使溶解度明显下降。

6. 高聚物分子量越高，溶解度越低

分子量高的聚合体，其分子间的作用力比较大，故随着分子量的提高，高聚物的溶解度下降；低聚物的存在则有利于减弱分子间的作用力，可使溶解度有所提高。

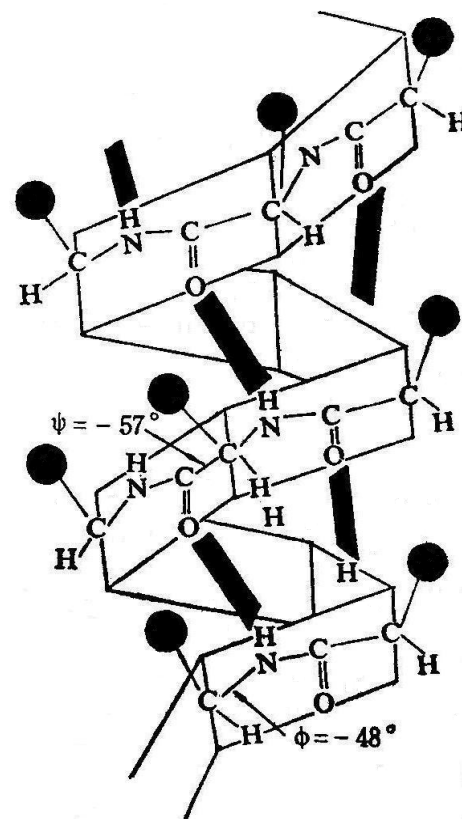
蛋白质是由多种氨基酸经缩合失水形成的含肽键线型极性高分子化合物，其分子结构可表示为：



大豆蛋白质分子质量呈不均匀分布，

大约**8000**~**600000**之间。

蛋白质的同一多肽链中的氨基和酰基之间可以形成氢键。





(二) 超分子结构的影响

1. 无定形高聚物要比部分结晶高聚物容易溶解。

这是因为前者大分子之间的作用力较弱，后者由于结晶部分分子间的作用力较强，要使它完全溶解，需要较高的温度。例如结晶的聚烯烃，在 20°C 时只发生有限的溶胀，一般要在 100°C 以上的高温下才能溶解。聚乙烯醇的结晶度较高，一般需要在加热条件下才能溶解，而且溶解度明显地依赖于结晶度，结晶度高，溶解度就较低。聚四氟乙烯则由于高度结晶，即使在加热的情况下，也难溶解于任何一种溶剂之中。



2. 极性有利于结晶高聚物的溶解。

极性结晶高聚物也可以在高温下溶解，这是因为高聚物中无定形部分与溶剂混合时，二者强烈的相互作用会释放出大量的热，致使结晶部分熔融。例如聚对苯二甲酸乙二酯可溶于邻氯苯酚和重量比为1：1的苯酚-四氯乙烷的混合溶剂中。

(三) 溶剂性质的影响

溶剂所具有的溶解能力与其化学结构、溶剂与大分子链上的活性官能团相互作用的强弱以及溶剂的缔合程度有关。绝大部分通过浓溶液纺丝加工的成纤高聚物，一般都采用极性溶剂溶解。

极性溶剂与极性高聚物之间的溶剂化程度，除与溶剂的极性官能团有关外，也与余下部分的链结构有关。

1. 在溶剂分子极性基团旁的原子团越大，越不易溶解。
2. 混合溶剂比单一溶剂更好的溶解性。

这是由于高聚物大分子链上存在各种特性官能团，它会被各种特性大分子溶剂化之故。例如， $r=240\sim 260$ 的纤维素二醋酸酯在丙酮-水（4%~5%）的混合溶剂中，比在无水丙酮的溶解度更大。

三、溶剂的选择

(一) 高聚物和溶剂的极性

相似相溶原则：

人们在长期研究小分子物质溶解时发现：极性大的溶质溶于极性大的溶剂，极性小的溶质溶于极性小的溶剂，溶质和溶剂的极性越接近，二者越容易互溶。这种规律在一定程度上仍适用于高聚物—溶剂体系。

例如：极性的聚乙烯醇可溶于极性的水和乙醇；聚丙烯腈能溶于二甲基甲酰胺等极性溶剂。非极性的聚苯乙烯可溶于非极性的苯或乙苯中，也可溶于弱极性的丁酮等溶剂。

(二) 溶解度参数理论

1. 对非极性混合体系(若无氢键形成, 不发生体积变化), **Hildebrand**导出混合热焓计算式:

$$\Delta H_m = \Phi_S \Phi_P \left[\left(\frac{\Delta E_S}{V_S} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_P}{V_P} \right)^{1/2} \right]^2 V_m$$

$\Delta E/V$ -----内聚能密度(**C.E.D.**), 表示单位体积的蒸发能(**C.E.D.**) (单位体积由分子因相互吸引而聚集产生的能量)。

V_m 为混合物的总体积;

Φ_S 、 Φ_P 分别为溶剂及大分子在混合物中的体积分数。

$\delta = (\Delta E/V)^{1/2}$ ——溶解度参数

$$\Delta H_m = \Phi_S \Phi_P [\delta_S - \delta_P]^2 V_m$$


式中 δ_s 、 δ_p 分别表示溶剂与聚合物的溶解度参数。

• 各种溶剂和聚合物的溶解度参数可以从聚合物手册中查到。

若 $\delta_s \approx \delta_p$ (或内聚能密度相近) $\Rightarrow \Delta H_m \approx 0$ 溶解可自发进行。

经验公式 $|\delta_s - \delta_p| > 1.7 \sim 2.0$, 溶剂系不良溶剂。

■ 选择溶剂常用的规则：尽可能找与聚合物 **C.E.D.** 或 δ 相近的溶剂。




高聚物的溶解度参数除用实验方法直接测定外，还可以从高聚物的结构式按下式进行近似估算。

$$\delta_p = \frac{\rho \sum E}{M_0}$$

式中：***E***为高聚物分子的结构单元中不同基团或原子的摩尔吸引常数；***ρ***为高聚物的密度；***M₀***为结构单元的分子量。


表 某些基团的摩尔吸引常数E (J·cm³) 1/2

基 团	E	基 团	E	基 团	E
—CH ₃	302.83	>C=O	538.14	Cl ₂	700.81
—CH ₂ —	269.07	—CHO	599.53	Cl (伯)	419.46
>CH—	175.97	(CO) ₂ O	1160.18	Cl (仲)	425.60
>C<	65.48	—OH→	462.43	Cl (芳)	329.43
CH ₂ =	258.84	OH (芳)	349.89	F	83.89
—CH=	248.61	-H (酸性二聚物)	-103.33	共轭键	47.06
>C=	172.90	—NH ₂	463.46	顺	-14.32
—CH= (芳)	239.40	—NH—	368.31	反	-27.62
—C= (芳)	200.52	—N—	124.82	六元环	-48.09
—O— (醚)	235.31	—C≡N	725.37	邻	19.44
—O— (环氧)	360.13	NCO	733.55	间	13.30
—COO—	668.07	—S—	428.67	对	81.85

- 
- 如聚氯乙烯的结构式为 $\text{+CH}_2\text{-CHCl+}_n$ ，由表**4-1**查到 **-CH₂**，**-CH**，**-Cl**（仲）的摩尔吸引常数分别为**269.07**、**175.97**、**425.60**（**J/cm³**）^{1/2}。结构单元的分子量 **M_0** 为**62.5**，聚氯乙烯的密度 ρ =**1.4**，则

$$\delta = \frac{\rho \Sigma E}{M_0} = \frac{1.4 \times (269.07 + 175.97 + 208)}{62.5} = 19.50$$

- 聚氯乙烯的实测值 δ =**19.44**，二者非常接近。

- 
- 在选择高聚物的溶剂时，除使用单一溶剂外，还经常选用混合溶剂，混合溶剂对高聚物的溶解能力往往高于单一溶剂，甚至两种非溶剂的混合物也会对某种高聚物有很好的溶解能力。在某些情况下，高聚物不能溶于单组分溶剂中，必须使用二元或多元混合溶剂。
 - 如聚丙烯腈不能溶解于硝基甲烷或甲酸中，却能溶于硝基甲烷-甲酸的混合溶剂中。
 - 如醋酸纤维素溶于醇-水-丙酮或水-丙酮的混合溶剂。

混合溶剂的溶解能力

体 系	内聚能密度 (J/cm ³)	单一溶剂的 溶解能力	混合溶剂的 溶解能力
2, 3-碳酸二丁酯 聚丙烯腈 丁二烯亚胺	607 992 1105	不溶解	150~160°C 时溶解
硝基甲烷 聚丙烯腈 甲 酸	674 992 465	不溶解	溶 解
丙 酮 聚氯乙烯 二硫化碳	403 381 419	不溶解	很容易溶解
甲 苯 丁腈橡胶 丙二酸二甲酯	338 370 444	不溶解	溶 解

混合溶剂的溶解度参数可用下式计算：

$$\delta_{\max} = \frac{x_1 V_1 \delta_1 + x_2 V_2 \delta_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2}$$

式中： x_i 为*i*($i=1, 2$)组分的摩尔分数； V_i 为摩尔体积； δ_i 为溶解度参数； δ_{\max} 为混合溶剂的溶解度参数。

此式只有在混合前后无体积变化时才适用。

如果两种溶剂的摩尔体积近于相等， $V_1=V_2$ 时

$$\delta_{\min} = x_1 \delta_1 + x_2 \delta_2$$

上述的溶解度参数理论，只有在估计非极性溶剂和非极性高聚物的互溶性时才适用。对于极性较高的或易形成氢键的溶剂或高聚物，常会出现偏差情况。

2. 对**极性溶剂体系**：**Hansen**基于上述溶解度参数理论的缺点，提出了进一步的改进。他将内聚能密度看成由三种不同性质的作用力——色散力、极性（包括诱导）和氢键的总贡献。

溶解度参数可表示为：

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}$$

式中：

δ_d ——表示溶解度参数中色散力的贡献；

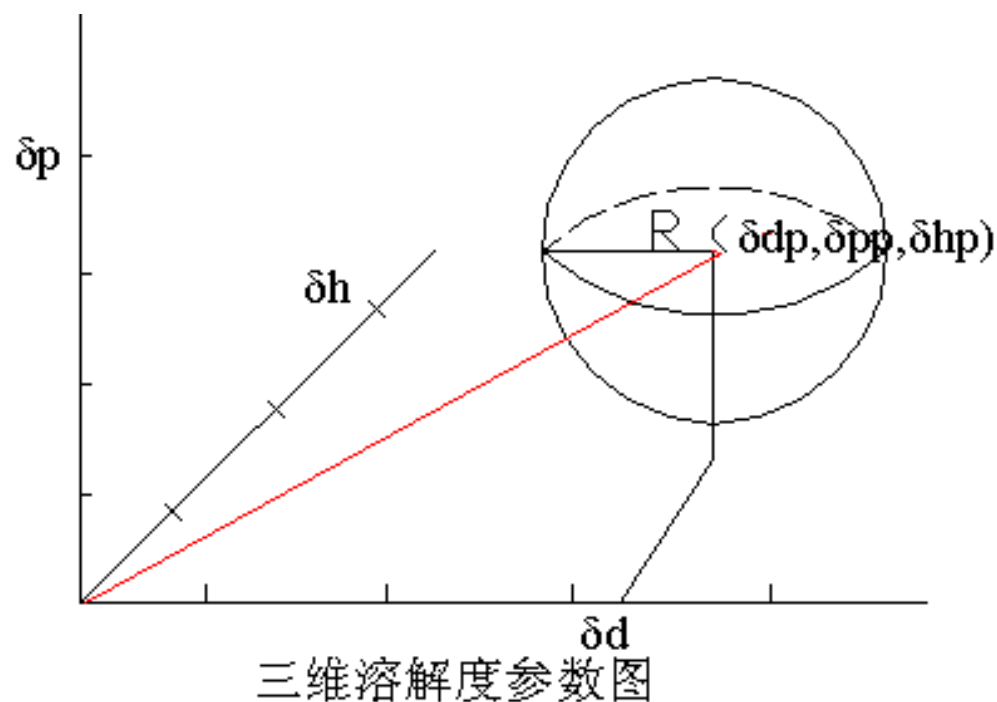
δ_p ——表示极性对溶解度参数的贡献；

δ_h ——表示氢键对溶解度参数的贡献。

选择溶剂的方法：由三维坐标(δ_d 、 δ_p 、 δ_h)图预测

以某高聚物的溶解度参数 (δ_d 、 δ_p 和 δ_h) 为球心，以 R 为半径，在三维坐标上作一球形。如果某高聚物在某些溶剂中介于溶解和部分溶解之间，则可根据它们的溶解度参数 (δ_d 、 δ_p 和 δ_h) 与相应高聚物的溶解度参数 (δ_d 、 δ_p 和 δ_h) 之间的距离，作为球的半径 R 。

球内的，可以与高聚物生成真溶液；凡接近于球体边界的，与该高聚物可部分互溶；在边界之外的，为该高聚物的非溶剂。



溶剂的三因次溶解度参数 (J/cm^3)^{1/2}

溶 剂	δ	δd	δp	δh
甲 醇	29.22	15.18	12.28	22.30
乙 醇	26.44	15.82	8.80	19.44
环己醇	22.41	17.39	4.09	13.50
间-甲酚	22.73	18.04	5.12	12.89
醋 酸	21.48	14.53	7.89	13.50
甲 酸	24.86	14.32	11.87	16.57
γ -丁内酯	26.15	18.95	16.57	7.37
二硫化碳	20.42	20.32	0	0
氯 仿	18.97	17.70	3.07	5.73
三氯甲烷	20.32	18.23	6.34	6.14
甲 乙 酮	18.97	15.90	9.00	5.12
二甲基亚砷	26.46	18.42	16.37	10.23
二甲基甲酰胺	24.84	17.43	13.70	11.25
四氢呋喃	19.48	16.82	5.73	7.98
苯	18.72	18.31	1.02	2.05
丙 酮	19.99	15.51	10.44	6.96
四氯化碳	16.68	17.70	0	0
邻二氯苯	20.42	19.13	6.34	3.27

高聚物的三因次溶解度参数

聚 合 物	δ	δd	δp	δh
聚异丁烯	36.01	32.74	4.09	14.73
聚苯乙烯	41.13	36.01	12.48	8.39
聚氯乙烯	46.04	39.29	18.28	14.73
聚醋酸乙烯	47.27	38.88	20.87	16.78
聚甲基丙烯酸甲酯	47.27	38.47	20.87	17.60
聚甲基丙烯酸乙酯	45.22	38.47	22.10	8.80
聚丁二烯	38.47	38.47	10.44	5.12
聚异戊二烯	38.47	35.60	6.34	6.34

根据这一作图法，可以对各种溶剂进行比较，离球心越近的溶剂，对该聚合体的溶剂性能就越好。这一原理不仅适用与非极性高聚物与溶剂，而且也适用于极性的，易成氢键的高聚物及溶剂。

(三) 高分子-相互作用参数(哈金斯参数) χ_1

- χ_1 反映了高分子与溶剂混合过程中相互作用能的变化。
 - χ_1 的数值可作为溶剂优劣的半定量判据。
 - 如 $\chi_1 > 0.5$ ，高聚物一般不能溶解；
 - 如 $\chi_1 < 0.5$ ，高聚物能够溶解。
- $\chi_1 \downarrow$ ，高分子-溶剂相互作用力 \uparrow 即溶剂的溶解能力 \uparrow

高 聚 物	溶 剂	温度(°C)	χ_1
聚苯乙烯	甲苯	27	0.44
聚氯乙烯	环己烷	30	0.24
	四氢呋喃	27	0.14
	二氧六环	30	0.50
聚异丁烯	环己烷	25	0.43
	苯	25	0.50
天然橡胶	四氯化碳	15~20	0.28
	环己烷	15~25	0.33
硝化纤维素	醋酸戊酯	25	0.02
	丙酮	25	0.27
氯丁橡胶	甲苯	30	0.38


(四) 纺丝原液所用溶剂的工艺要求

1. 从工艺学上考虑

- (1) 溶剂还必须使浓溶液具有良好的流变性能。**
- (2) 等浓度溶液的粘度越低或等粘度溶液的浓度越高。**


2. 从经济效果和劳动保护考虑

- (1) 沸点不应太低或过高，通常以溶剂沸点在50~160℃范围内为佳；如沸点太低，会由于挥发而造成浪费，并污染空气；如沸点太高，则不便回收。**
- (2) 溶剂需具备的足够热稳定性和化学稳定性，在回收过程中不易分解。**
- (3) 要求溶剂的毒性低，对设备的腐蚀性小。**
- (4) 溶剂在溶解聚合物的过程中，不引起对高聚物的破坏或发生其他的化学变化。**



目前生产中采用的有些溶剂或多或少存在着不稳定、有毒、不易回收、价格昂贵等缺点。一种代替易挥发溶剂——离子液体（**ionic liquid**），正在研究和开发之中。

离子液体是在室温及相邻温度范围内完全由离子组成的有机液体。离子液体具有极性、不挥发、不易氧化、不易燃易爆、对无机和有机化合物有良好的溶解性和对绝大部分试剂稳定等优良特性，因此被称为绿色溶剂。

- 
- 聚丙烯腈在浓盐水中的溶解性能表明，浓盐水是一种极性溶剂，它一般是极性高聚物的良溶剂；并且它对聚丙烯腈的溶解度在某一浓度达到最佳值，此时盐的离子几乎全部溶剂化。
 - 另外，在溶剂中加入一些添加剂，也能使聚丙烯腈的溶解度增加。例如，在溶液中加入氯化锌，氯化钙等电解质，可使聚丙烯腈的溶解度增加并使溶液的粘度降低。在硫氰酸钠水溶液中添加一些乙醇，也能收到类似的效果。

几种成纤高聚物常用的溶剂

聚 合 物	溶 剂	溶剂的沸点 (°C)	聚合物溶解的最温 度低温度 (°C)
聚乙烯醇 聚丙烯腈	水	100	60~80
	DMF	153	20
	DMAc	165	75
	碳酸乙烯酯	238	70~80
	DMSO	189	—
	硝酸 (50%~70%)	—	低于0
	硫酸 (60%~70%) NaSCN溶 液 (48%~55%)	—	77 低于20
聚氯乙烯	丙酮加二硫化 碳 (1:1)	—	60
	DMF	153	60~150
聚间苯甲酰胺	DMAc	165	110~130
	含有亲液盐类 (氯化锂) 的DMAc溶液	—	—
聚间苯二甲酰间苯二胺	DMF	153	—
	DMAC	165	—
	DMSO	189	—
聚间苯二甲酰间苯二胺	含有亲液盐类 (氯化锂) 的DMSO溶液	—	—
	硫酸 (发烟硫酸)	—	—
聚对苯甲酰胺	含有亲液盐类 (氯化锂) 的 DMAc溶液	—	—

2、聚合物-溶剂体系的相平衡关系图及其基本类型

不同的聚合物-溶剂体系具有不同的相平衡特征。

相图：多组分溶液相态的温度与浓度关系图。

图中：划线区内表示不能互相溶解的两相体系；

划线区外是互溶的均相体系；

P——聚合物；

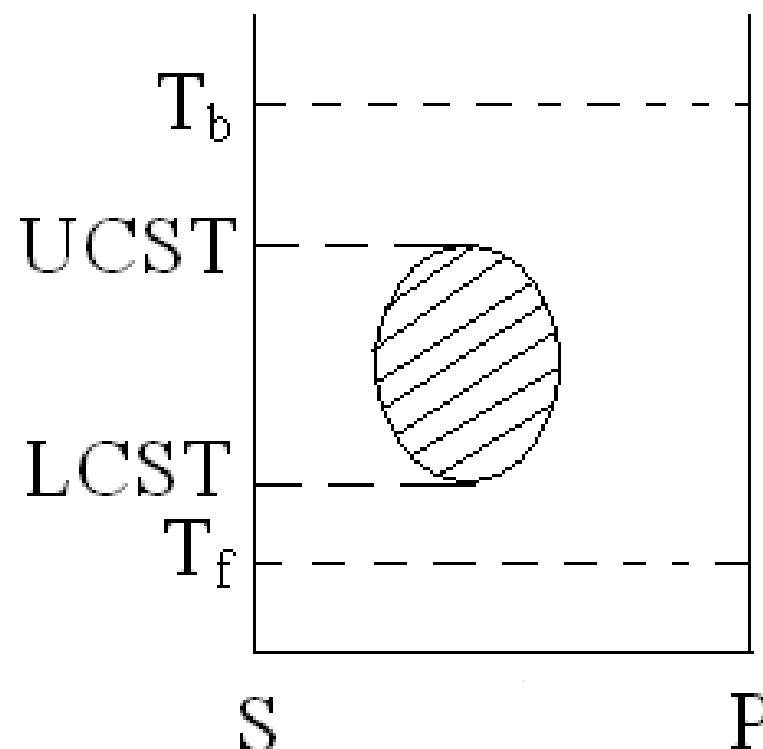
S——溶剂；

T_b——溶剂的沸点；

T_f——溶剂的凝固点；

UCST——上临界混溶温度；

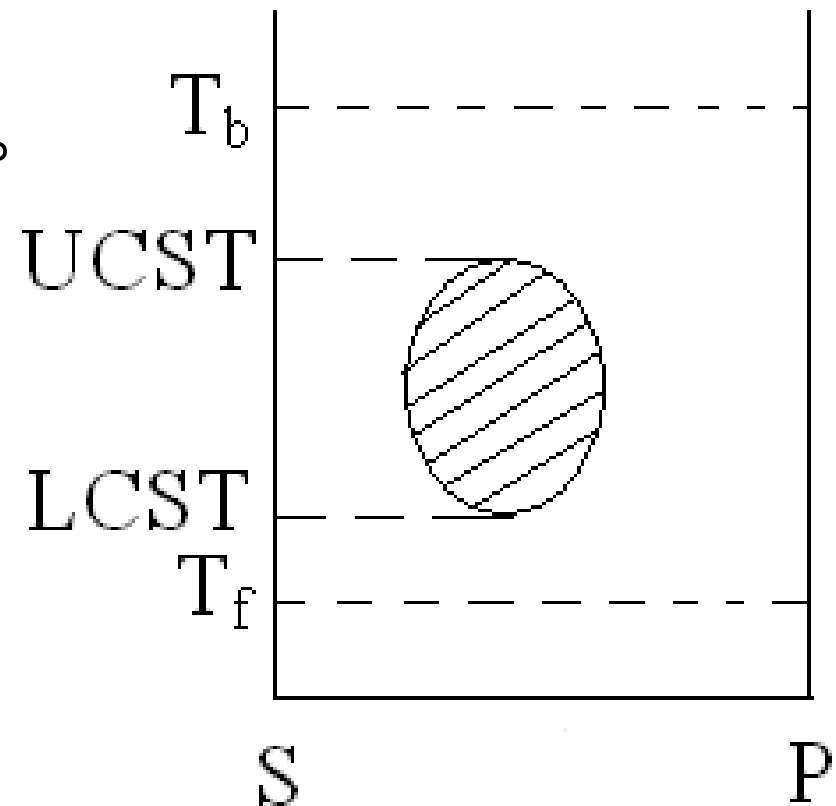
LCST——下临界混溶温度。



(1) $T_f < LCST < UCST < T_b$

在溶剂的常规溶液相态下，也即在溶剂的 T_b-T_f 温度围范内，体系基本为不相混溶的两相。

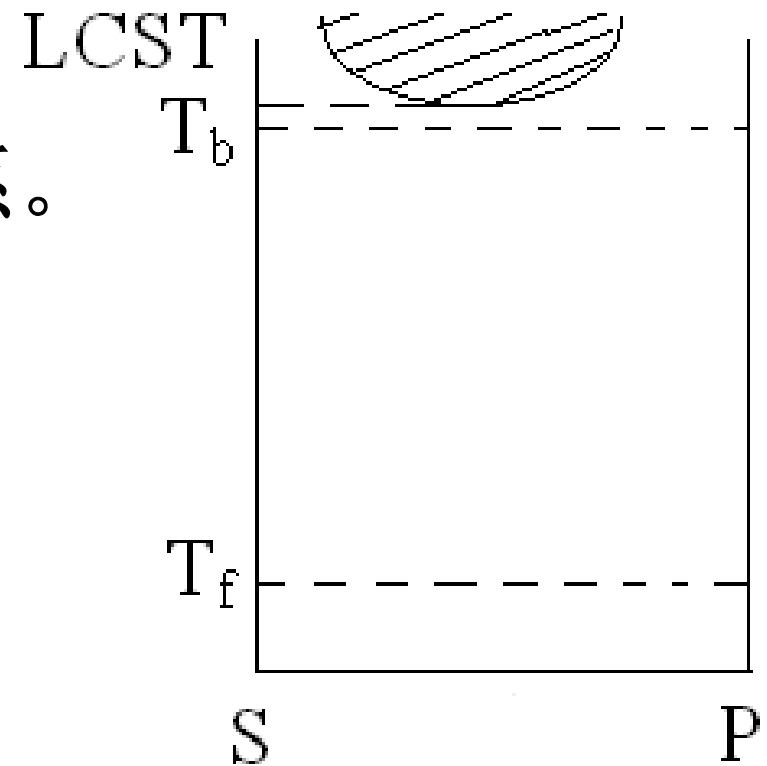
- 不适用于纺丝溶液体系。



(2) $T_f < T_b < \text{LCST}$

在溶剂的常规溶液相态下，也即在溶剂的 T_b - T_f 温度围范内，体系为混溶的均相；温度高于溶剂沸点 T_b 以上会出现互不相溶的区域。

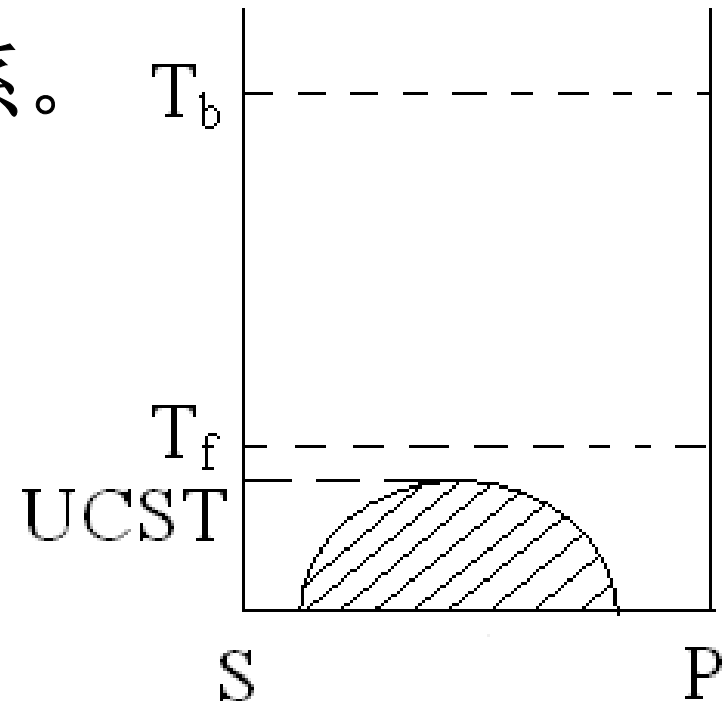
- 适用于干法纺丝溶液体系。



(3) UCST < T_f < T_b

在溶剂的常规溶液相态下，也即在溶剂的 ***T_b-T_f*** 温度围范内，体系为混溶的均相；温度低于溶剂凝固点 ***T_f*** 以下会出现互不相溶的区域。

- 适用于冻胶纺丝溶液体系。



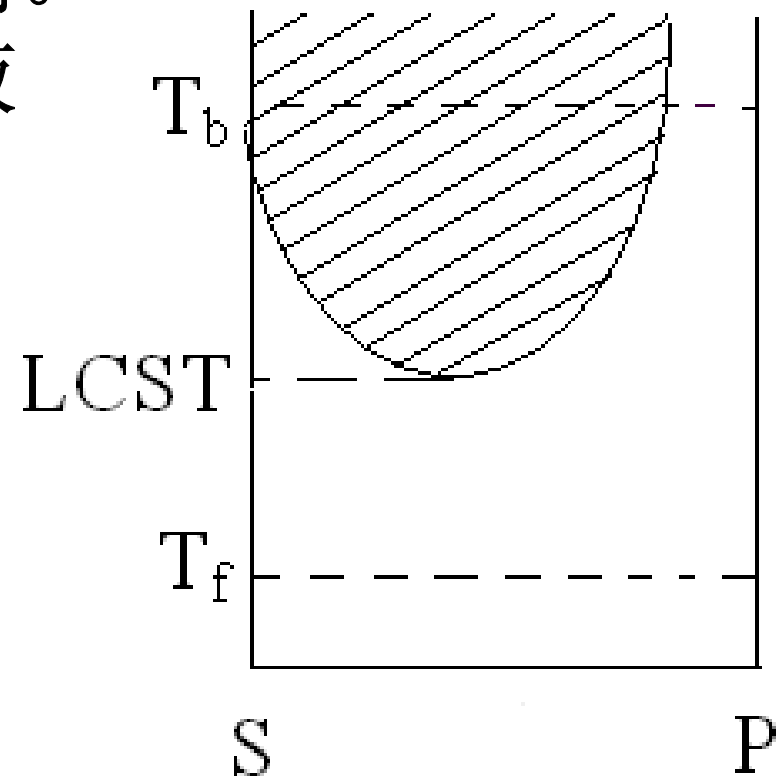
(4) $T_f < LCST < T_b$

下临界混溶温度

LCST在 $T_b - T_f$ 温度围范

内，

- 温度越低溶解度越高。
- 适用于粘胶纺丝溶液体系。

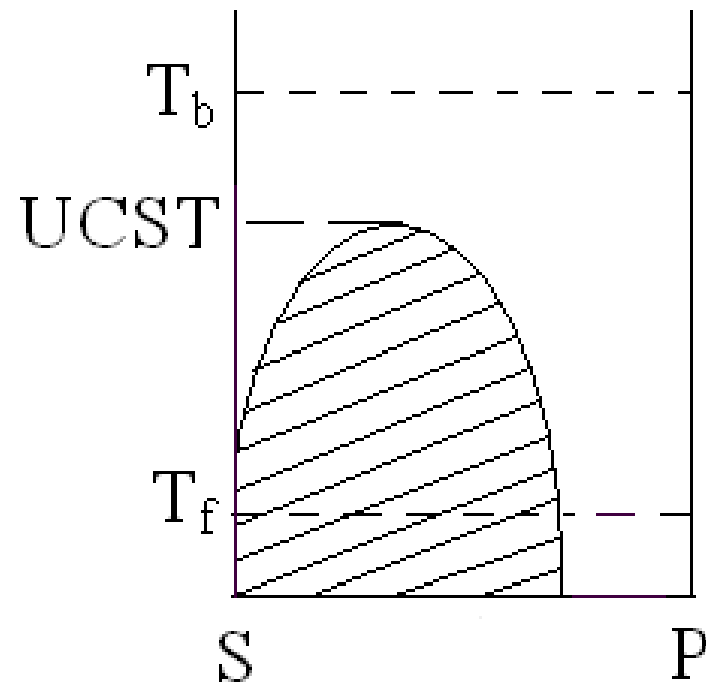


(5) $T_f < UCST < T_b$

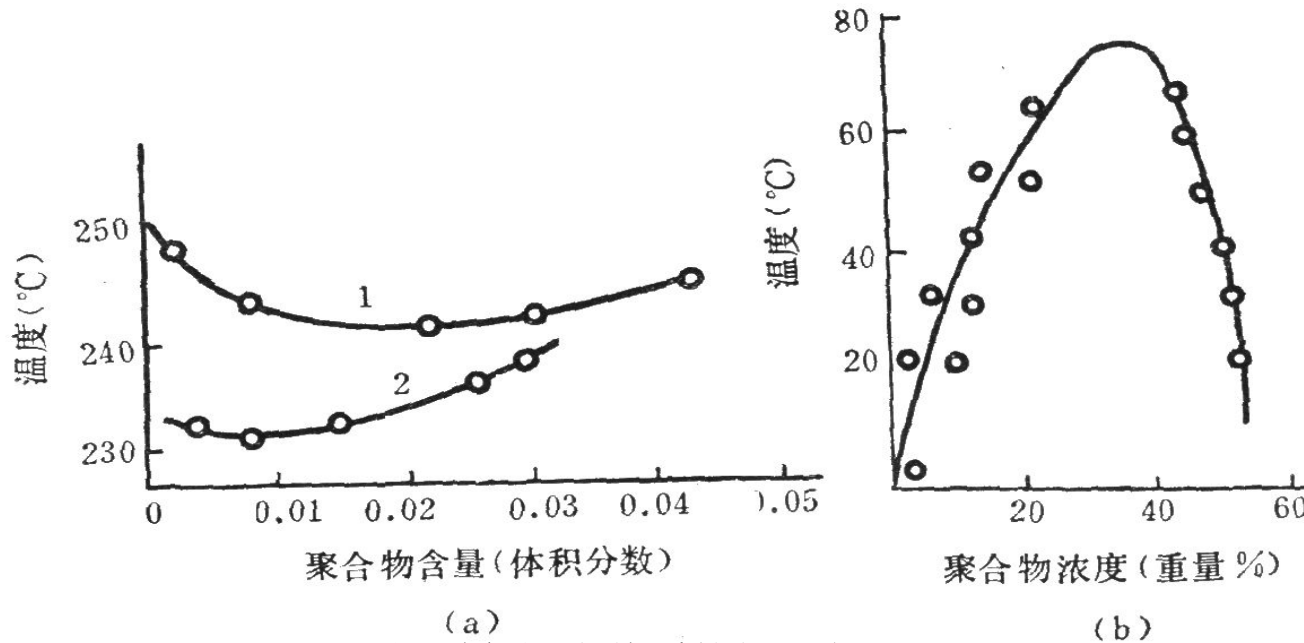
上临界混溶温度**UCST**在 T_b - T_f 温度围范内，温度越高溶解度越高。

- 适用于大部分纺丝溶液体系。

大部分无定形或无定形-
结晶高聚物与溶剂形成的
相图，是以具有上临界混
溶温度为特征的



- 聚乙烯醇-水二元体系则在不同浓度范围可具有不同的相图。低浓度时体系表现为具有下临界混溶温度的特征，高浓度时体系表现为具有上临界混溶温度为特征。



聚乙烯醇-水体系的相平衡图

(a) 具有下临界混溶温度 (b) 具有上临界混溶温度

(a) 图1-聚合物的 $[\eta]=0.54$ (分子量46000), 醋酸基含量为2.3%
 2-聚合物的 $[\eta]=0.78$ (分子量84000), 醋酸基含量为2.3%

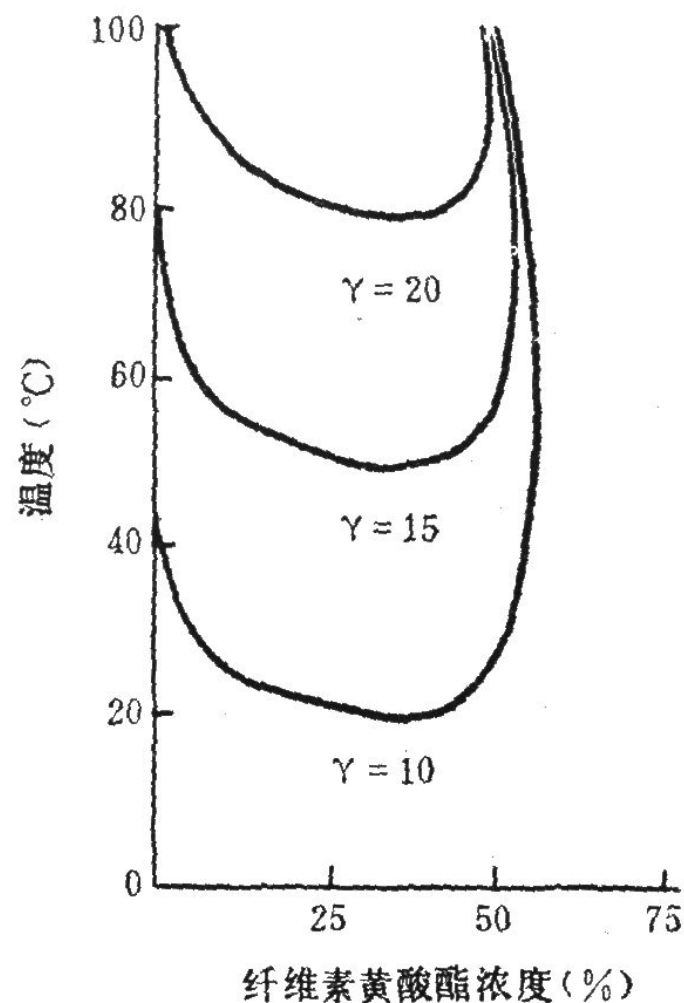
聚合物的临界混溶温度 (°C)

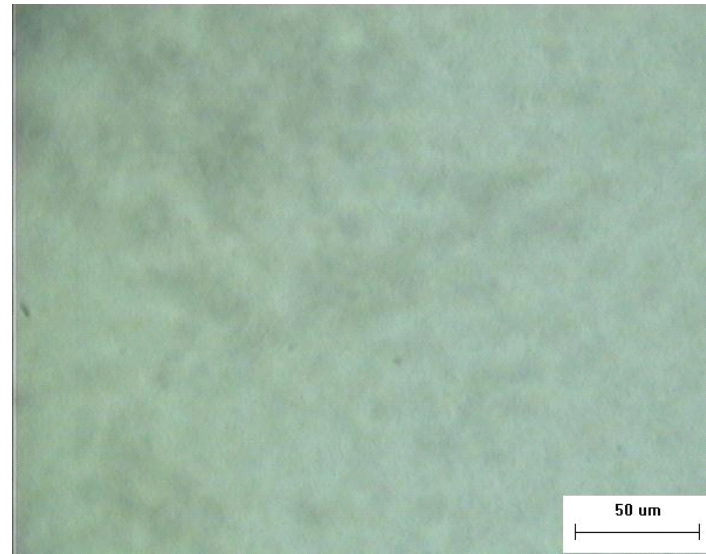
聚 合 物	溶 剂	下临界混溶 温度	上临界混温度
聚乙烯 (M=10 ⁶)	正戊烷	不可解, 可溶胀	—
	正戊烷	127	—
聚丙烯 (M=16000~20000)	环己烷	163	—
聚丙烯 (M=1.2×10 ⁶ ~2×10 ⁶)	正戊烷	152	202
等规聚丙烯 (M=1000000)	正戊烷	105	204
聚乙烯醇 (含有不同量的醋酸基团)	正戊烷	135	201
聚乙烯醇 (醋酸基含量为2.3%,M=46000)	水	—	60~85
聚乙烯醇 (醋酸基含量为2.3%,M=84000)	水	242	—
聚乙烯醇 (醋酸基含量为2.86%,M=40000)	水	231	—
纤维素二脂酸脂 (乙酰基数量为54.7%, M=54000)	水	—	75
	丙酮	162	—

压力对高聚物-溶剂体系的相对平衡也有较大的影响，随着压力的增高，高聚物的溶胀和溶解都随之下下降。

根据不同的相图特征，我们可以合理地选择溶解条件。

■例如纤维素黄酸醋-苛性钠水溶液体系，它的相平衡图是以具有下临界混溶温度为特征的，并且随着酯化度 γ 值的降低，此体系的下临界混溶温度也下降。因此，从相图可知，随着温度下降，有利于纤维素黄酸醋溶解度的提高。工业实践正是基于这一原理，纤维素黄酸醋的溶解工程通常在低温下（一般在**5~15°C**）进行。





纤维素氨基甲酸酯溶液在不同温度下的热台偏光显微镜照片
a-20°C; **b**-5°C; **c**--5°C; **d**--10°C

3、对于具有上临界混溶温度的体系，高聚物溶解的途径。

(1) 在恒温下改变聚合物-溶剂体系的组成



O点 \longrightarrow O₂点

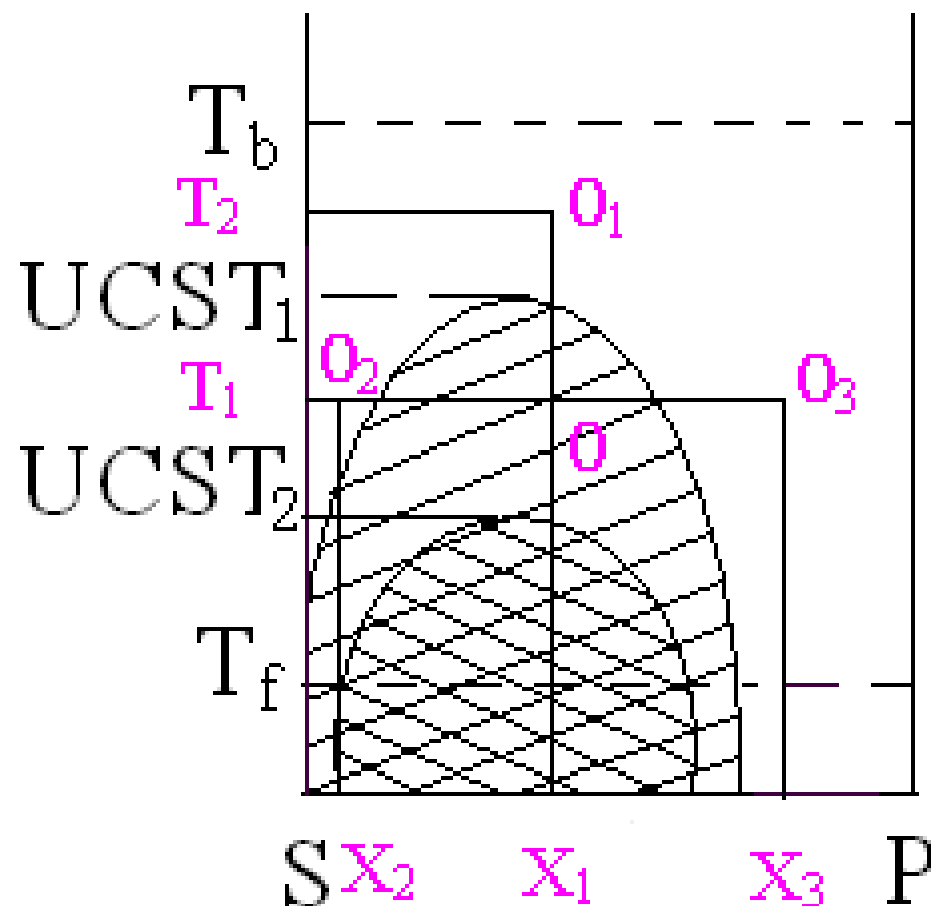
溶解速度慢，溶液浓度低
达不到纺丝线强度要求。

一般不采用此方法。



O点 \longrightarrow O₃点

聚合物比例增加，溶液
粘度急速增加。不适宜纺
丝。



(2) 升高温度

X_1T_1 $\xrightarrow{\text{升温}}$ X_1T_2 **O**点 \longrightarrow **O**₁点

温度升高，溶解度提高，溶解速度也提高。所以为了加速这种溶解过程，温度可以尽可能升至接近于溶剂的沸点 T_b 。

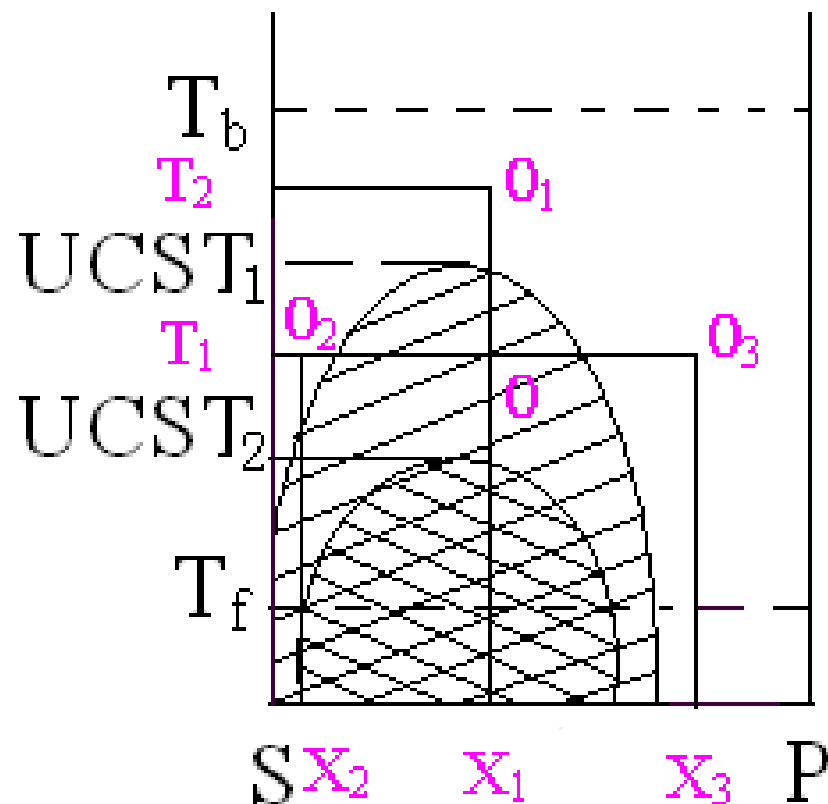
是高聚物溶解最常用的方法。

对于具有下临界混溶温度的体系，则应降低温度。

(3) 改变溶剂的组成

$UCST_1$ $\xrightarrow{\text{加添加剂}}$ $UCST_2$

则使相平衡由曲线**1**变成曲线**2**，使聚合物能溶解为某一浓度的浓溶液。



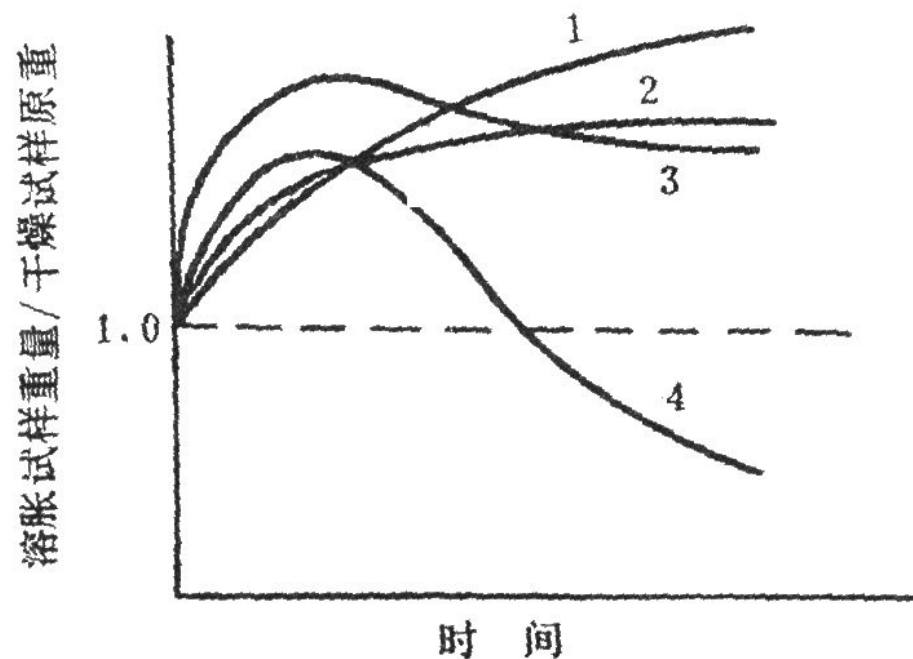
五、高聚物溶解过程的动力学

1、高聚物溶解过程

- 对生产来说，溶解速度也是十分重要的。
- 溶胀过程的速度对整个聚合物的溶解速度有重要影响。
- 高聚物的溶胀程度随时间而增加，而且还依赖于溶剂的性质和组成、温度、压力等条件。

图 在聚合物溶胀和溶解过程中试样重量的变化

- 1-慢速的有限溶胀
 - 2-快速的有限溶胀
 - 3-伴有可提取的低分子的溶胀过程
 - 4-伴有部分高聚物溶解的溶胀过程
- (一般高聚物溶解的过程)



- 高聚物在溶胀基础上进而溶解的过程，依赖于扩散速率。**Fick**扩散定律可以很好地描述这一过程。

$$J_v = -\bar{D}V_s \cdot \frac{\Delta C}{\xi}$$

- 式中：**J_v**为扩散物质的体积通量；**D**为平均扩散系数；**V_s**为扩散物质的比容；**ξ**为高聚物溶胀层的厚度；**ΔC**为扩散物质在高聚物内层与外层的浓度差。
- 高聚物的溶解速度与**D**、**ΔC**成正比，与溶胀厚度**ξ**成反比。由于溶剂的扩散速率要比聚合物大分子的扩散速率大许多倍，所以聚合物的溶解速度主要决定于聚合物的扩散速率。聚合物表面已溶解的部分向外扩散，一般是通过自然对流（由于溶液与溶剂的密度差）或强制对流（由于介质的流动）方式实现的。


2、影响溶解速率的因素

(1) 温度

提高温度，通常有利于加速溶剂扩散到聚合物中去的速度以及聚合物的溶胀过程；同时由于增加了聚合物的分子链的柔性，也加速了大分子的扩散速率；而且由于降低了扩散层的粘度，大分子也较易脱离表面层。所以提高温度可以提高溶解速度。一般有如下的指数关系：

$$J_V = J_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

式中： E_a 为溶解过程活化能； R 为气体常数； T 为绝对温度； J_0 为常数。



温度除对于聚合物的溶解速度有影响外，对其溶解度也有影响。

- 对于具有上临界混溶温度的体系，提高温度不但能加速溶解，并且能促使溶解完全；
- 对于具有下临界混溶温度的体系，提高温度可以加速溶解，但却使高聚物的溶解度下降。

(2) 溶剂浓度

低浓度的溶剂有利于溶胀，高浓度溶剂有利于溶解。所以，先用低浓度的溶剂进行溶胀，再用高浓度溶剂进一步溶解，可加快溶解速度。

例如，由水相聚合得到的粒状丙烯腈共聚体，在用**51% NaSCN**水溶液直接溶解时，由于在共聚体颗粒表面生成了高粘度的溶液层，致使进一步的溶解过程减慢。这样就在原液中形成了一些小胶团和溶胀的胶粒，使原液的过滤性能和可纺性能大大地变差。如果先用低于**35%**浓度的**NaSCN**水溶液进行均匀的预溶胀，而后再用**53%NaSCN**溶液进一步溶解，则可防止颗粒表面浓溶液层以及胶粒的形成。这样做不但加快了溶解速度，而且所制得的原液品质较好。



(3) 搅拌作用

加上搅拌作用可降低溶胀层厚度，也可增加高聚物内层与外层的浓度差 ΔC ，大大提高溶解速度。随搅拌速度增加，溶解速度提高。

(4) 聚合物粒径

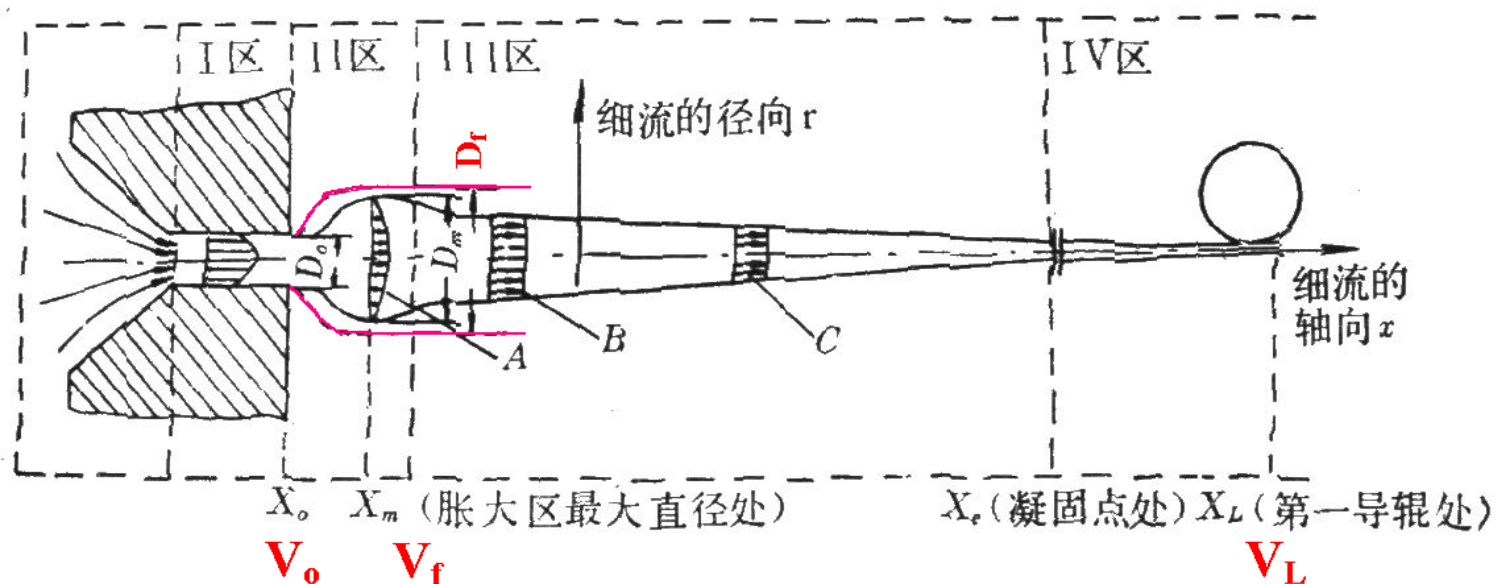
聚合物粒径 \downarrow ，可降低溶胀层厚度，溶解速度 \uparrow

第三节 湿法成形的运动学

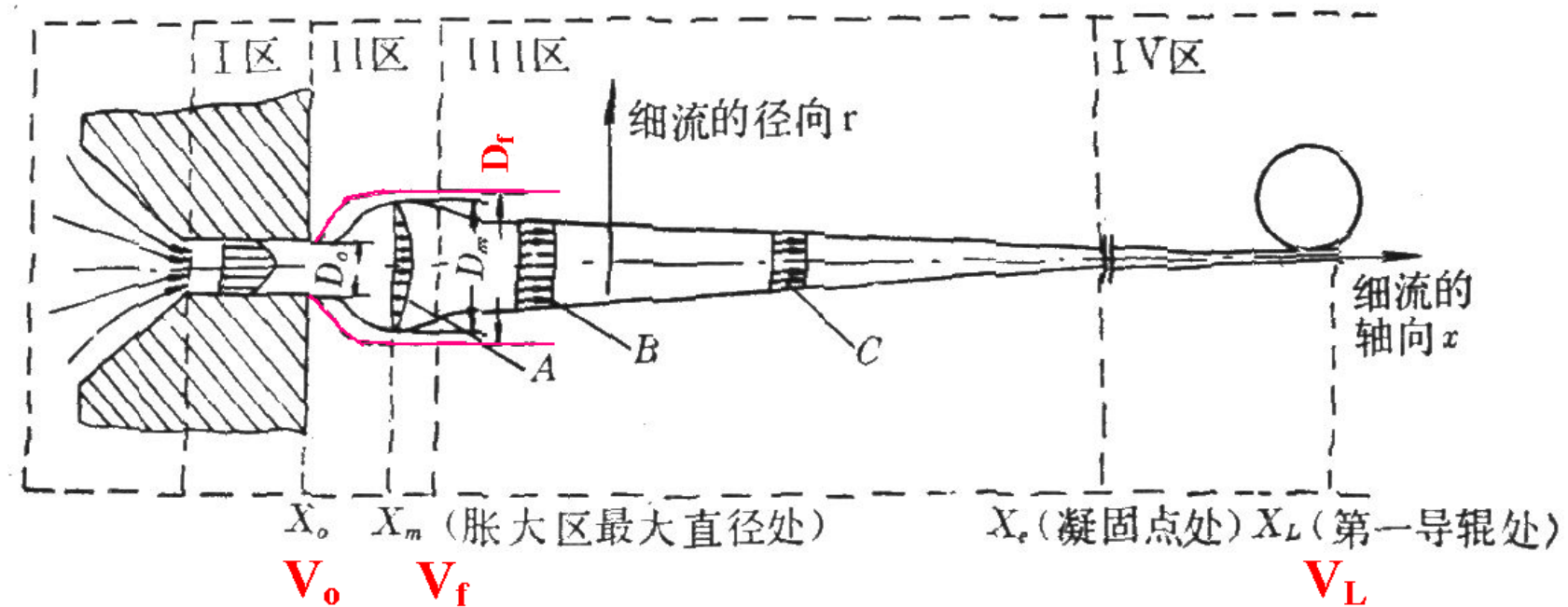
一、湿法成形过程中纺丝线上的速度分布

1. 湿法成形过程中纺丝线上的运动学分析

(1) 在无拉伸作用下：从计量泵送出的纺丝原液被压入喷丝孔道（喷丝孔直径为 D_0 ，孔道长度为 L_0 ），然后从喷丝孔口挤出。原液细流在孔口处出现胀大（膨化）。此时细流的速度是自由流出速度 V_f ，胀大细流的直径为 D_f ，而且其大小沿细流轴向保持恒定。



(2) 在拉伸作用下：细流是在第一导辊的拉伸力作用下被引出的，流出速度 V_0 ，细流在越过最大直径 D_m 后逐渐变细，这一细化过程一直持续到凝固点为止。



纺程可划分为四个区间：

- (I) 孔流区、
- (II) 胀大区、
- (III) 细化区
- (IV) 凝固纤维的等速行进区或简称为等速区

2. 由拉伸速度决定的拉伸状态

(1) 正拉伸:

$V_L > V_0$, 熔纺和部分湿纺

喷头拉伸率 $(V_L - V_0) / V_0 > 0$

(2) 零拉伸:

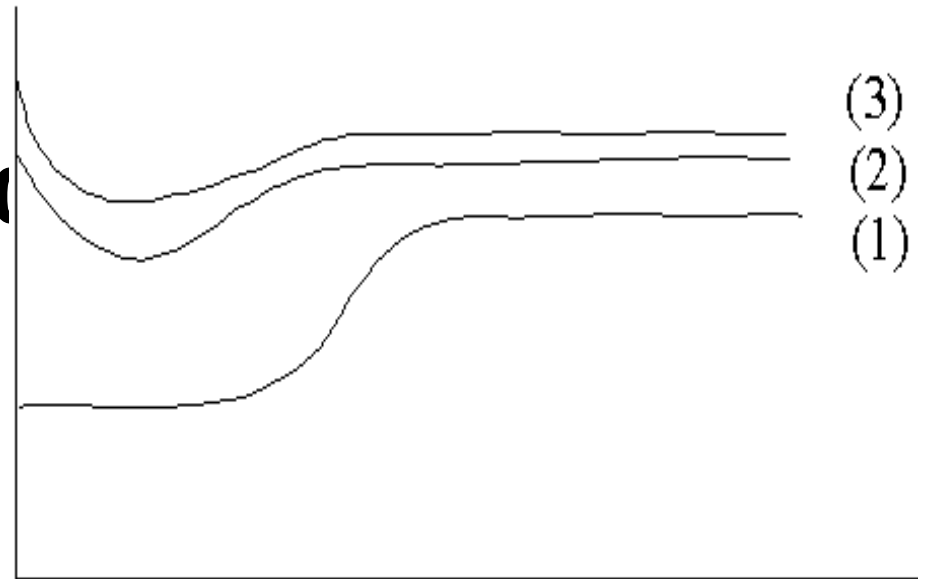
$V_L \approx V_0$, 湿纺

喷头拉伸率 $(V_L - V_0) / V_0 = 0$

(3) 负拉伸:

$V_L < V_0$, 湿纺

喷头拉伸率 $(V_L - V_0) / V_0 < 0$



与熔纺不同，当纺丝原液从喷丝孔挤出时，原液尚未固化，纺丝线的抗张强度很低，不能承受过大的喷丝头拉伸，故湿法成形通常采用喷丝头负拉伸、零拉伸或不大的正拉伸。

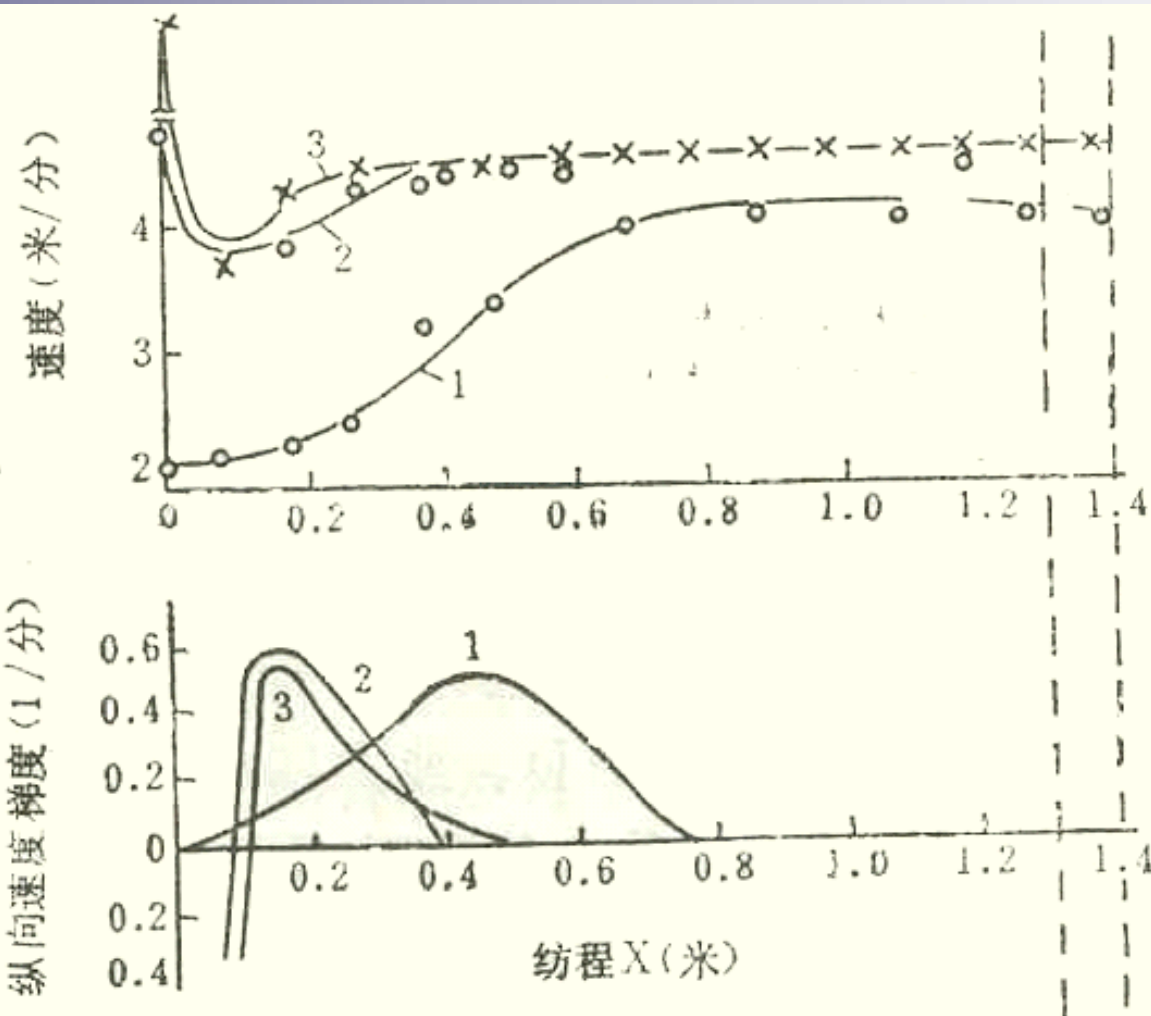


图4-9 聚乙烯醇原液细流在不同喷丝头拉伸比下的速度和速度梯度分布图

1—喷丝头正拉伸 2—喷丝头零拉伸 3—喷丝头负拉伸

3.沿纺程四个区的特点

(I) 孔流区：原液进入喷丝孔后，沿轴向向前流动，原液的流速 V_x 沿 X 轴保持不变， $\frac{dv_x}{dx} = 0$ 。

在这一场合下，可以发生大分子链的取向，并贮存弹性能，这部分弹性能将影响孔口胀大区的大小。

(II) 胀大区： V_x 沿纺程减小， $V_x \downarrow$ 。轴向速度梯度为负值，即 $\frac{dv_x}{dx} < 0$ ，在改变喷丝头拉伸比的情况下，胀大比 B 随拉伸比 V_L / V_0 的增大而下降，当拉伸比增至一定值时，胀大区可 (II) 完全消失。

III形变（细化）区：

丝条拉伸流动，拉长变细。

Vx ↑, d ↓;

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

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

III区是纤维成形的关键区域。形成纤维最初结构的主要区域，拉伸流动取向增大；冻胶皮层拉伸形变取向增大。

IV 固化丝条运动区：丝条固化，

Vx=K, d=K', =0

纤维的初生结构继续完成。

二、湿法形成区内的喷丝头拉伸

1. 纺丝线在成型区内的拉伸状态的表征

(1) 喷丝头拉伸率
$$\phi_a(\%) = \frac{v_L - v_0}{v_0} \times 100$$

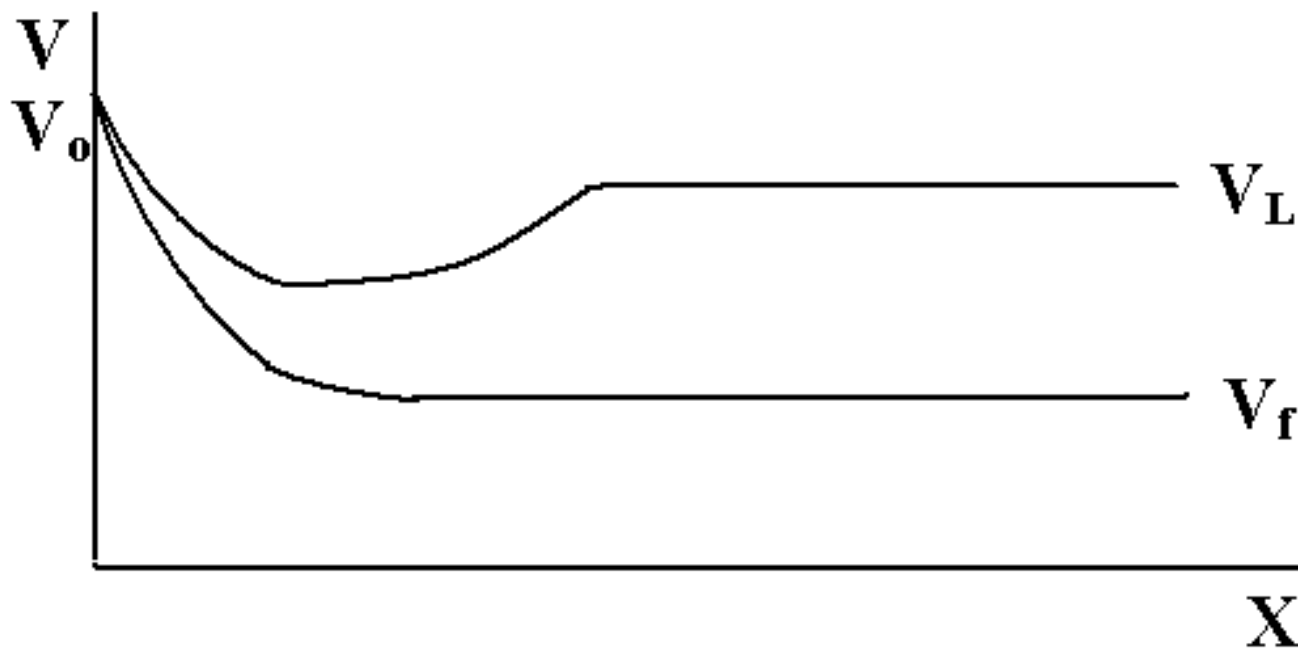
(2) 喷丝头拉伸比
$$i_a = \frac{v_L}{v_0} = \frac{\phi_a}{100} + 1$$

(3) 平均轴向速度梯度
$$(\bar{q}_x)_a = \frac{V_L - V_0}{X_e}$$

式中： \mathbf{V}_0 为纺丝原液的挤出速度； \mathbf{V}_L 为初生纤维在第一导辊上的卷取速度； \mathbf{X}_e 为凝固长度、即凝固点与喷丝头表面之间的距离。

2. 纺丝线在成型区内的真实拉伸状态的表征

可以看出，上述公式计算均以 V_0 作为基准。对于湿法纺丝所采用的负拉伸、零拉伸或不大的正拉伸工艺，其丝条所受到的真正拉伸状况无法表征，所以喷丝头拉伸状态的表征就不应该以 V_0 为计算基准，而应该以 V_f 为计算基准。



(1) 真实喷丝头拉伸率

$$\phi_f(\%) = \frac{V_L - V_f}{V_f} \times 100$$


(2) 真实喷丝头拉伸比

$$i_f = \frac{V_L}{V_f} = \frac{\phi_f}{100} + 1$$

(3) 真实平均轴向速度梯度

$$(\bar{q}_x)_f = \frac{V_L - V_f}{X_e}$$

V_f可以直接从单位时间内自由流出细流的长度测得，也可以从纺丝线上拉伸应力为零时的外推值求出。此外，还有人建议从自由流出细流的直径**D_m**来间接计算，但这样做，必须考虑质量传递过程中的影响。



根据连续方程，在无质量传递时，单位时间内通过
纺程各点的纺丝线质量应相等，即：

$$\pi R^2(X) \nu(X) \rho(X) = \pi R_0^2 \nu_0 \rho_0$$

$$\pi R^2(X) \nu(X) \rho(X) = K$$

式中 ρ_x 为纺程处纺丝线的密度。

对于自由流出细流：

$$R_0^2 \nu_0 \rho_0 = R_f^2 \nu_f \rho_f$$

当纺丝线的密度沿纺程变化不大时，则可简化为：

$$R_0^2 \nu_0 = R_f^2 \nu_f$$



此时，自由流出细流的胀大比与之间有下列关系：

$$B_0 \equiv \frac{R_f}{R_0} = \left(\frac{\rho_0 v_0}{\rho_f v_f} \right)^{\frac{1}{2}} \doteq \left(\frac{v_0}{v_f} \right)^{\frac{1}{2}}$$

这就是说，在传质和密度变化可以忽略的情况下， v_f 可从自由流出细流的直径求得。即

$$v_f = \frac{v_0}{B_0^2} = v_0 \left(\frac{R_0}{R_f} \right)^2$$

在有传质过程的一般湿纺情况下，上式不再成立。

$$\phi_f(\%) = \left[\frac{v_L}{v_0 \left(\frac{R_0}{R_f} \right)^2} - 1 \right] \times 100 = \left[\left(\frac{\phi_a}{100} + 1 \right) \left(\frac{R_f}{R_0} \right)^2 - 1 \right] \times 100$$

$$= \left[\left(\frac{\phi_a}{100} + 1 \right) B_0^2 - 1 \right] \times 100$$

$$i_f = \frac{v_L}{v_0} \times \left(\frac{R_f}{R_0} \right)^2 = \frac{v_L}{v_0} \times B_0^2$$

$$(\bar{q}_x)_f = \frac{v_L - v_0 \left(\frac{R_0}{R_f} \right)^2}{X_e} = \frac{v_L - v_0 \left(\frac{1}{B_0} \right)^2}{X_e}$$

- 当表观喷丝头拉伸率 Φ_a 一定时，如果 R_f/R_0 比值不同，则真实喷丝头拉伸率亦异。 Φ_f 与 Φ_a 的值不仅大小上经常不同，而且符号亦常相异。

■ B_0 对胀大细流拉伸的影响

自由流出细流胀大比 B_0	喷出速度 v_0	第一号锭绞速度 v_1	自由流出胀大细流速度 v_f	表观喷丝头拉伸率 $\phi_s = \left(\frac{v_s}{v_0} - 1\right) \times 100\%$	实际喷丝头拉伸率 $\phi_f = \left(B_0^{-1} \cdot \frac{v_s}{v_0} - 1\right) \times 100\%$	表观平均轴向速度梯度 $(\bar{q}_s)_0 = \frac{v_s - v_0}{X_s}$	实际平均轴向速度梯度 $(\bar{q}_f)_0 = \frac{v_s - v_f}{X_s}$
1	v_0	$0.3v_0$	v_0	-70	-70	$-0.7 \frac{v_0}{X_s}$	$-0.7 \frac{v_0}{X_s}$
2	v_0	$0.3v_0$	$\frac{1}{4}v_0 = 0.25v_0$	-70	+20	$-0.7 \frac{v_0}{X_s}$	$+0.05 \frac{v_0}{X_s}$
3	v_0	$0.3v_0$	$\frac{1}{9}v_0 = 0.11v_0$	-70	+170	$-0.7 \frac{v_0}{X_s}$	$+0.19 \frac{v_0}{X_s}$

- 可见在表观上，喷丝头的拉伸率是负的，如果由于细流的胀大较大，细流实际上所经受的拉伸率却是正的。

3. 喷丝头拉伸率对纤维质量和可纺性的影响

腈纶硫氰酸钠法成形时，喷丝头拉伸率对可纺性的影响

喷丝头拉伸率 ϕ_s (%)	-75	-70	-60	-45
纤 度 (dtex)	6.60	6.94	6.99	7.20
断裂强度 (cN/dtex)	2.46	2.05	1.77	1.70
断裂伸长 (%)	56.6	51.3	61.1	53.9
钩 强 (cN/dtex)	1.25	1.29	0.92	1.00
钩 伸 (%)	34.4	38.2	27.3	27.0
压缩弹性 (%)	28.27	30.1	25.3	26.06
不 纺 性	极少毛丝	正常	略有断头和毛丝	有断头和毛丝 并有绕辊现象

ϕ_a 一定时, B_0 不同则 ϕ_f 不同 (不仅大小不同, 符号也可能相反) 当 ϕ_a 为负值而 ϕ_f 为正值时, 如果 ϕ_a 取值不合理, 不但会影响纺丝的顺利进行, 而且成品纤维质量也会下降。

经验关系式

$$\ln \frac{V_{L\max}}{V_f} = 0.567 - 0.362 \ln \left(\frac{V_f \tau E}{X_e S^*} \right) + 0.074 \left[\ln \left(\frac{V_f \tau E}{X_e S^*} \right) \right]^2$$

τ — 松弛时间; E — 弹性模量; S^* — 断裂强度;

$V_{L\max}$ — 第一导丝辊的最大速度 $V_f \uparrow V_{L\max} \uparrow$ (幅度较小)

正常纺丝的缓冲范围 $\Delta V_L = V_{L\max} - V_L$

$\Delta V_L \uparrow$ 成形稳定性 \uparrow

V_0 一定时, $B_0 \downarrow$ $V_f \uparrow$ $V_{L\max} \uparrow$ $\Delta V_L \uparrow$ 即可纺性 \uparrow

最小的挤出胀大比相当于最好的可纺性

例PAN-NaSCN纺丝:

原液温度 32~35°C 纺速60~70m/min

原液温度 60~70°C 纺速200m/min

$T \uparrow$ $\tau \downarrow$ $B \downarrow$ V_L 可以提高

第四节 湿法成形中纺丝线上受力分析

- 一、纺丝线上轴向的力平衡
- 湿法纺丝线上轴向受力分析与熔纺基本相同。
- 纺丝线上各项力的平衡应满足于下列方程式：

$$F_r(X) + F_g(X) = F_s(X) + F_i(X) + F_f(X) + F_c + F_r(0)$$

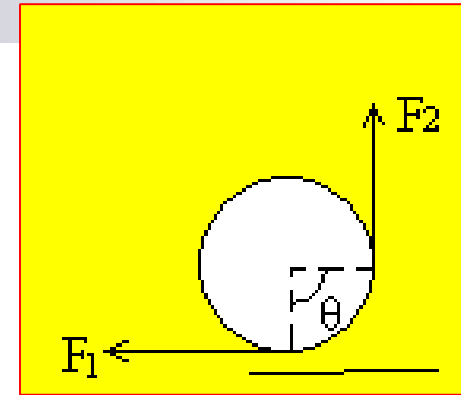
- **$F_r(X)$** 为纺丝线在 **X** 点的流变力或张力；
- **$F_g(X)$** 为 **0** 至 **X** 长的纺丝线所受到的重力；
- **$F_s(X)$** 为纺丝线所需克服的表面张力；
- **$F_i(X)$** 为 **0** 至 **X** 纺丝线作轴向加速运动所需克服的惯性力；
- **$F_f(X)$** 为 **0** 至 **X** 处凝固浴对纺丝线表面所产生的摩擦阻力；
- **$F_c(X)$** 为导丝装置对纺丝线所造成的摩擦阻力；
- **$F_r(0)$** 为原液细流在喷丝孔出口处的流变阻力。

导丝装置摩擦阻力 F_c

$$F_2 = F_1 \exp(\mu_d \theta)$$

μ_d — 表面动摩擦系数， θ — 包角

$$F_c = F_2 - F_1 = F_1 [\exp(\mu_d \theta) - 1]$$



如果导丝装置为一导丝辊（转动）则 F_c 可不计。 当
 $X < X_c$ (导丝棒与喷丝板距离) 时 F_c 可不计。 这样

力平衡方程式可以简化为

$$F_r(x) = F_f(0-x) + F_r(0)$$

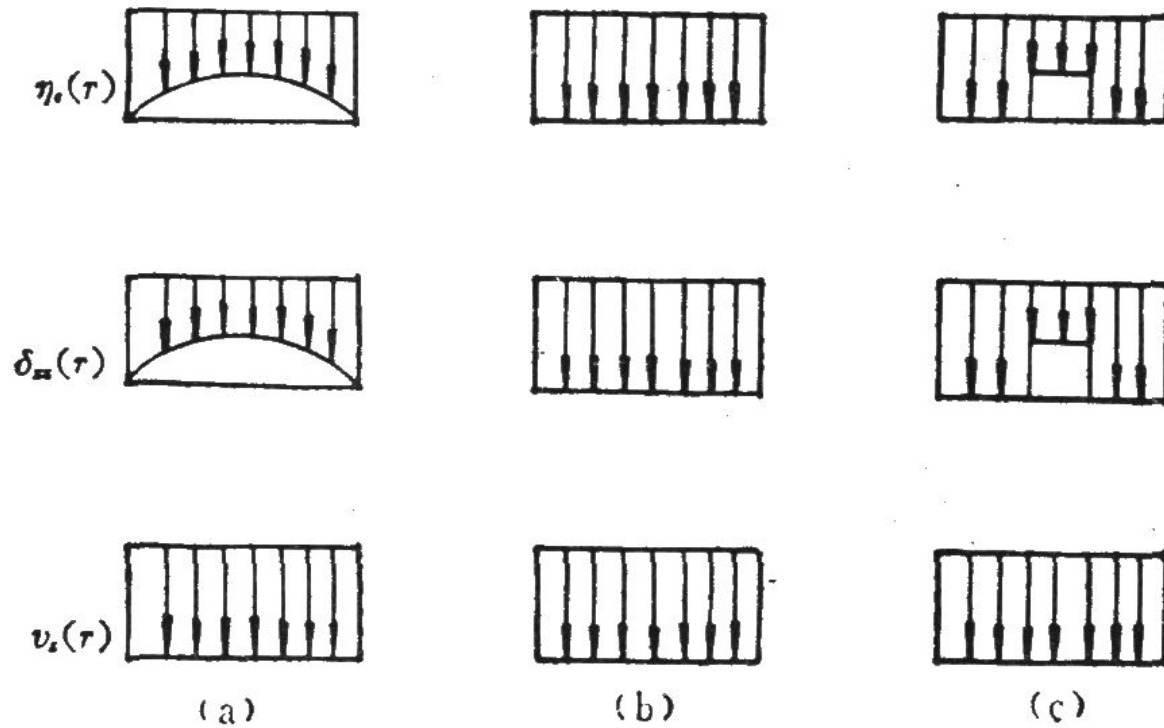
式中 $F_r(x)$ — x 处流变力或纺丝张力，可直接测定。

$F_r(0)$ — 喷丝孔出口处流变阻力，可由 $F_r(x)$ — x 外推。

$F_f(0-x)$ — 丝条在介质中的摩擦阻力，在下一节中讨论。

二、纺丝线上径向应力分析

1. 纺丝线上的径向应力分布



- (a) 沿连续变化； (b) 沿保持不变
(c) 皮芯两层结构中沿有两个不同的定值

①粘度沿径向连续变化

$$\begin{aligned} F_r(x) &= \int_0^{R(x)} 2\pi\gamma \sigma_{xx}(\gamma \cdot x) d\gamma \\ &= \int_0^{R(x)} 2\pi r \dot{\varepsilon}(x) \eta_e(r, x) dr \end{aligned}$$

$\sigma_{xx}(\gamma \cdot x)$ 既是 \mathbf{x} 的函数又是 \mathbf{r} 的函数

$R(x)$ \mathbf{x} 处纺丝线的半径。

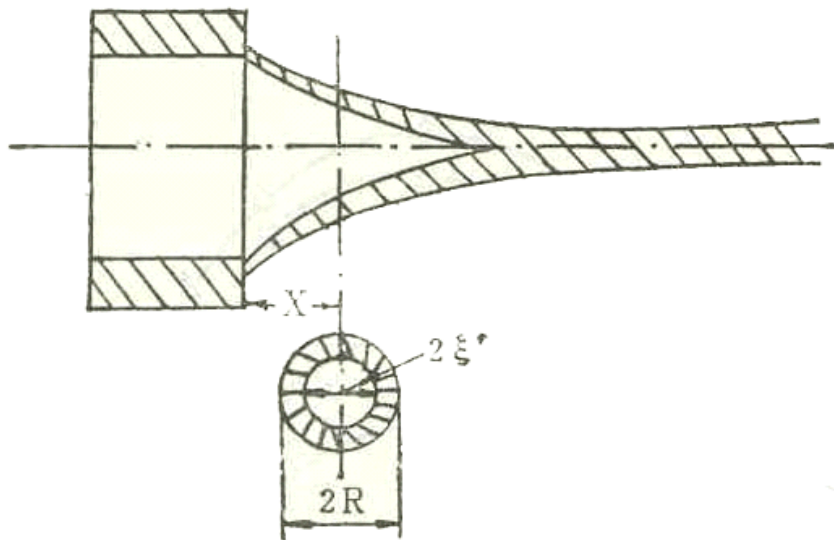
②拉伸粘度沿径向不变

$$F_r(x) = 2\pi \dot{\varepsilon} e(x) \eta_e(x) \int_0^{R(x)} \gamma d\gamma = \pi R^2(x) \dot{\varepsilon}(x) \eta_e(x)$$

③拉伸粘度在皮芯层结构中两个定值

设：皮层拉伸粘度为 $(\eta_e)_s$ } 均为常数
 芯层拉伸粘度为 $(\eta_e)_c$ }


$$\text{拉伸应力 } \sigma_{xx}(\gamma \cdot x) = \dot{\epsilon}(x)(\eta_e)_s \quad \xi^*(x) < \gamma \leq R(x)$$



$$\sigma_{xx}(\gamma \cdot x) = \dot{\epsilon}(x)(\eta_e)_c$$

$$0 \leq \gamma \leq \xi^*(x)$$

图4-18 湿纺成形中皮芯形成示意图



$$\begin{aligned}
 F_r(x) &= \int_0^{R(x)} 2\pi\gamma \sigma_{xx}(\gamma \cdot x) d\gamma \\
 &= \int_0^{\xi(x)} 2\pi\gamma \dot{\varepsilon}(x) (\eta_{e_c}) d\gamma + \int_{\xi(x)}^{R(x)} 2\pi\gamma \dot{\varepsilon}(x) (\eta_{e_s}) d\gamma \\
 &= \pi \dot{\varepsilon}(x) \left\{ (\eta_{e_s}) \left[R^2(x) - \xi^{*2}(x) \right] + (\eta_{e_c}) \xi^{*2}(x) \right\}
 \end{aligned}$$

湿纺中 $(\eta_{e_s}) \gg (\eta_{e_c})$ 一般可达 $10^2 \sim 10^{12}$ 所以上式

可写成 $F_r(x) \approx \pi \dot{\varepsilon}(x) (\eta_{e_s}) \left[R^2(x) - \xi^2(x) \right]$

结论:

1、丝线上的张力实际上完全由皮层承受和传递，处于流动状态的芯层基本上是松弛状态的，张力虽小但是足以使皮层取向。

2、 x 处皮层所受的拉伸应力 $\sigma_{xx.s}(x)$ 沿纺程单调的减小，在靠近喷丝头附近时皮层最薄，应力达极限值，所以湿法纺丝的断裂往往发生在喷丝头附近，为了防止张力过大湿纺中常采用喷丝头负拉伸或较小的正拉伸。

3、在卷绕处 $x=L$
$$F_r(L) = \pi \dot{\varepsilon}(x) (\eta_e)_s \left[R^2(L) - \xi^{*2}(L) \right]$$

$$\left[\pi R^2(L) - \pi \xi^{*2}(L) \right] \uparrow \quad F_r(L) \uparrow$$

说明所得纤维皮层越厚，芯层越小、卷绕张力越大。
而所得纤维物理机械性能 \uparrow 。