

专 載

有关維尼綸的几个問題*

櫻田 一郎

(日本京都大学教授)

聚乙烯醇的鏈結構

聚乙烯醇化学结构的規整性 聚乙烯醇中有头头、头尾、尾尾相接的几种結構，一般用游离基型聚合所得的聚乙烯醇是头尾相接的1,3-二醇結構。但由于聚合温度不同，聚乙烯醇中也会出现不同数量的不規則1,2-二醇結構，它易被过碘酸氧化，因此可以由过碘酸的消耗量或溶液粘度值来测定其含量。聚合温度对1,2-二醇的含量影响見表1。

表1 聚合温度对聚乙烯醇中的1,2-二醇含量的影响

聚 合 温 度, °C	40	80	130
HIO ₄ 消耗量	1.58	1.71	2.75
粘 度	1.05	1.38	1.90

注：每100个鏈单元中含有1,2-二醇結構单元的量。

单体乙烯酯的种类对聚乙烯醇分子鏈中1,2-二醇結構的含量亦有影响，按产生1,2-二醇結構的难易程度排列次序如下：

苯甲酸乙烯酯 > 甲酸乙烯酯 > 乙酸乙烯酯 > 丁酸乙烯酯 > 氯代乙酸乙烯酯。

聚乙烯醇立体结构的規整性 苯甲基乙烯醚、叔丁基乙烯醚在甲苯溶剂中以TiCl₄或SnCl₄作催化剂进行离子型聚合能得到全同立构的聚乙烯醇。三氟醋酸乙烯酯聚合或甲酸乙烯酯低温游离基聚合可得到間同立构的聚乙烯醇。普通在室温以上聚合的聚乙烯醇是无規立构的，若降低温度也会有一些間同立构物产生。聚乙烯醇全同、間同、无規立构三种类型的分离以在应用甲酸乙烯酯所得到的聚乙烯醇为最容易。聚乙烯醇的立体結構可以从紅外光譜加以判断：有規立构譜带为916厘米⁻¹，普通的为849厘米⁻¹。而D₉₁₆/D₈₄₉即为立体結構規整性的标志。各种乙烯酯的聚合条件和上述紅外吸收光密度比的关系見表2。乙烯醚的聚合条件和紅外吸收光密度比的关系見表3。

聚乙烯醇的結構决定于单体与游离基結合时的构象，在結合的瞬間，由于单体有偶极

* 日本高分子代表团在1963年10月間来我国訪問时，曾举行了一次維尼綸座談会。会上櫻田教授用詳尽的實驗数据对維尼綸的研究和生产方面具有重要意义的聚乙烯醇鏈結構、聚集态結構，及其对聚合物性能和纖維性能的影响作了系統介紹。本文为記錄稿，未經櫻田教授審閱，文責由記錄人及校閱人員。

矩,如果其內旋轉位置是有选择性的,則可以得到立体規整結構。因此,要得到間同立构的产物,必須考虑到偶极矩与空間障礙。在高温反应时分子热运动会破坏內旋轉位置的选择性,就不容易生成間同立构产物,相反地在低温时就容易产生。

表2 各种乙烯酯的聚合条件和 D_{916}/D_{849} 的关系

各种 乙 烯 酯 类	溶 剂	聚 合 温 度, °C	D_{916}/D_{849}
苯甲酸乙烯酯	—	60	0.305
甲酸乙烯酯	—	120	0.394
乙酸乙烯酯	甲醇	60	0.417
乙酸乙烯酯	甲醇	0	0.437
丁酸乙烯酯	—	0	0.455
氯代乙酸乙烯酯	—	20	0.510
甲酸乙烯酯	甲酸甲酯	-78	0.567
三氟酸乙烯酯	—	60	0.645

表3 乙烯醚的聚合条件和 D_{916}/D_{849} 的关系

单 体 浓 度	溶 剂	触 媒	聚 合 温 度, °C	D_{916}/D_{849}
5	甲 苯	BF_3OEt_2	-78	0
33	己 烷	BF_3OEt_2	-78	0.07
10	己 烷	BF_3OEt_2	-30	0.04
33	溴乙烷	SnCl_4	-50	0.17

醋酸乙烯低温聚合有下列五个途径:

1. 甲醇为溶剂的氧化还原体系聚合——用过氧化氢-抗坏血酸氧化-还原体系;
2. 离子型聚合——以三氟化硼作催化剂在甲醇中聚合;
3. 游离基聚合——用偶氮二异丁腈作引发剂的光

敏聚合;

4. 輻射聚合是很有前途的方法;
5. 使用近似于 Ziegler 或 Natta 的催化剂。

支化問題 一般認為,在乙酸乙烯酯上有长支鏈,但它經水解皂化后支化度大为降低,这可以間接証明支鏈是产生在乙酰基上,从图1 聚乙烯醇随轉化率增加其聚合度不变可以說明;但究竟聚乙烯醇有无短支鏈尚未能証明。

聚乙烯醇的端基 表4 說明不同聚合度的聚乙烯醇和羧基含量的关系。聚合度愈小端基含量愈多,可以証明羧基在大分子的末端。由于溶剂和所含杂质不同,还会有其他端基的可能性,即除一般为羧基外,端基也可能是醛基。主鏈中羧基含量应该很少。

醋酸乙烯聚合机理与一般游离基聚合机理相同。有趣的是鏈轉移問題,轉移常数用

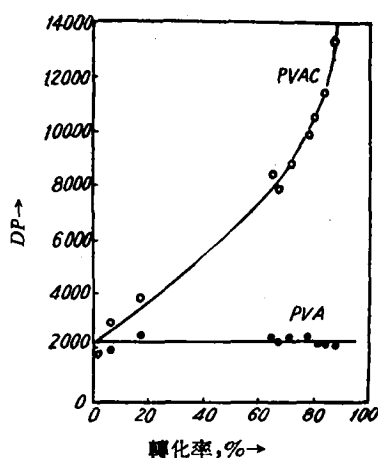
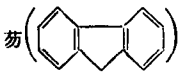


图1 聚乙烯醇和聚醋酸乙烯酯的聚合度与轉化率的关系

表 4 各种級分聚乙烯醇的羧基含量

級 分	P_A	COOH 克分子%	COOH/分子
1	2640	0.097	2.55
2	2120	0.083	1.75
3	1720	0.083	1.43
4	1430	0.097	1.38
6	1175	0.091	1.05
8	903	0.113	1.01
9	645	0.128	0.83
10	438	0.242	1.16
11	327	0.317	1.03

表 5 醋酸乙烯聚合时的鏈轉移常数 C_r

溶 剂 及 其 他	$C_r \times 10^4$	溫 度, °C	备 注
苯	1.2	60	S
甲 苯	34	60	S
环乙烷	100	60	M
芴 	4700	60	S
甲 醇	6	60	M
乙 醇	25	60	M
丙 酮	1.5	60	M
甲乙酮	74	60	
乙 醛	660	60	
巴豆酸 ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHCHO}$)	1800	60	
四氯化碳	960	60	M
聚酯酸乙烯酯	2.5	70	
醋酸乙烯酯	0.9	80	

整理人注: S 指轉移給溶剂, M 指轉移給单体。

表 6 温度对单体-醋酸乙烯轉移常数 C_M 的关系

溫度, °C	0	2	25	25	50	60	60	60	70
$C_M \times 10^4$	0.9	1.05	1.45	1.3	2.0	2.8	2.4	2.5	2.9

一般方法求得。結果見表 5。表 6 为温度对单体-醋酸乙烯的鏈轉移常数的关系。

聚乙烯醇的聚集态结构

聚乙烯醇的晶体结构 普通聚乙烯醇单晶的电子显微鏡照片見图 2。間同立构的聚乙烯醇結晶不很好, 見图 3-a。图 3-b 及 3-c 是間同立构聚甲酸乙烯酯二种晶体的 X 射綫衍射图。图 4 为从全同立构聚甲酸乙烯酯的不均一皂化物得到的聚乙烯醇的 X 射綫衍射



图 2 普通聚乙醇单晶的电子显微镜照片



图 3-a 間同立构聚乙醇的結晶



图 3-b 間同立构的聚甲酸乙烯酯——次晶

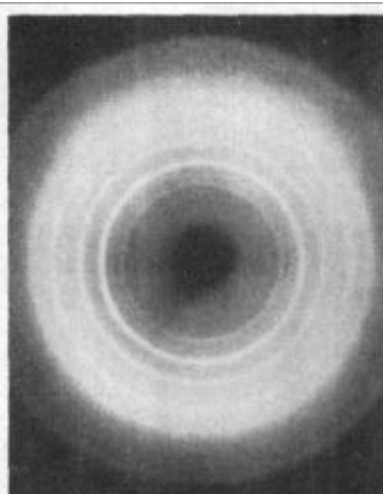


图 3-c 間同立构聚甲酸乙烯酯——晶体

表 7 聚乙醇不同聚合度薄膜經不同溫度热处理后的結晶度

聚合度	热处理溫度, °C	40	80	120	160	200
309		0.15	0.20	0.27	0.41	0.54
708		0.25	0.27	0.32	0.39	0.54
1288		0.29	0.32	0.34	0.39	0.53
2371		0.29	0.32	0.34	0.41	0.53
4570		0.30	0.33	0.42	0.45	0.54

图。全同立构聚甲酸乙烯酯的結晶性与聚苯乙烯相同，见图 5。普通聚乙烯醇是无規立构的，但結晶性却很好。聚乙烯醇的立体規整性和它的結晶性是没有直接联系的。聚乙烯醇的結晶是由于它具有大小与氫原子相似的羟基的緣故。

聚乙烯醇的結晶度 一般用 X 射綫衍射法与比重法測定，結晶度随热处理有明显的变化，从比重法所得結晶度与 X 射綫衍射法結果一致。表 7, 8 分别为不同聚合度的聚乙烯醇薄膜經不同温度热处理后的結晶度及比重。聚乙烯醇的溶解度与溶胀度随热处理温度不同也有改变，见表 9, 10。这是由于聚乙烯醇結晶性不一的原因。



图 4 从全同立构聚甲酸乙烯酯不均一皂化物得到的聚乙烯醇的 X 射綫衍射图

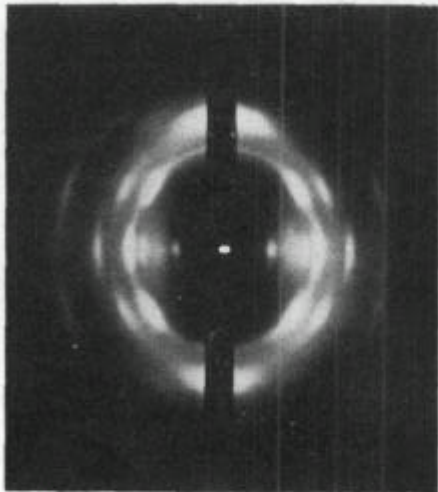


图 5 全同立构聚甲酸乙烯酯的 X 射綫衍射图

表 8 聚乙烯醇不同聚合度薄膜經不同温度热处理后的比重

聚合度 \ 热处理温度, °C	40	80	120	160	200
309	—	—	1.2961	1.3044	1.3094
708	1.2824	1.2893	1.2965	1.3036	1.3062
1288	1.2854	1.2920	1.2987	1.3039	1.3065
2371	1.2879	1.2949	1.3006	1.3050	1.3088
4570	1.2896	1.2954	1.3020	1.3045	1.3088

$\rho_{\text{晶态}} = 1.3450, \quad \rho_{\text{非晶态}} = 1.2690。$

表 9 不同聚合度聚乙烯醇薄膜經不同温度热处理后的溶解度(在 30°C 水中測定)

聚合度 \ 热处理温度, °C	40	80	120	160	200
309	60.7	55.0	43.5	2.99	0
708	45.1	29.0	16.6	2.50	0
1288	23.1	8.2	5.8	1.33	0
2371	10.0	4.1	5.8	1.50	0
4570	3.85	0	0	0	0

表 10 不同聚合度聚乙烯醇薄膜經不同温度热处理后的溶胀度(在 30℃ 水中測定)

聚合度 \ 热处理温度, °C	40	80	120	160	200
309	10.7	8.6	2.7	0.5	0.2
708	5.6	4.4	2.3	0.5	0.2
1288	4.7	3.6	1.9	0.5	0.2
2371	3.6	2.6	1.5	0.5	0.2
4570	3.1	2.2	1.3	0.5	0.2

鍵結構、聚集态結構对聚乙烯醇性能的影响

溶胀性 聚乙烯醇的溶胀取决于其結晶度,而热处理可以使之改善。薄膜与纖維的热处理是一个重要問題。日本首創生产維尼綸纖維主要是由于热处理方法与縮醛結合的成功。問題似乎很簡單,但工业化却不是很容易的。

1. 微量乙酰基对溶胀的影响——聚醋酸乙烯酯經皂化后殘余的乙酰基对纖維的溶胀性影响如表 11 所示。如果这些殘余的乙酰基被水解后,纖維的溶胀度就相应地减少。

表 11 残余小量乙酰基对溶胀度的影响

試 样	乙酰基含量, %	热 处 理 温 度 °C				
		40	80	120	160	220
原 样	1.26	3.52	2.52	1.68	0.83	0.34
皂 化 后	0.0	2.68	2.03	1.40	0.86	0.27
原 样	0.57	2.04	2.07	1.28	0.71	0.26
皂 化 后	0.0	1.86	1.63	1.17	0.83	0.27
原 样	0.19	2.18	1.95	1.41	0.65	0.26
皂 化 后	0.0	2.12	1.51	1.22	0.65	0.25

2. 热处理温度对溶胀的影响——热处理温度愈高,聚乙烯醇的結晶度愈高,溶胀度愈小。晶态部分在溶胀时几乎不变,非晶态部分則可以被溶解。由表 12 可見溶胀后薄膜的結晶度計算值和实验結果几乎一致,可以証明以上推理是正确的。

表 12 溶胀聚乙烯醇薄膜的結晶度(在 30℃ 水中进行溶胀)

热 处 理 温 度, °C	40	80	120	160	200
溶解度(重量分數), S	0.234	0.082	0.058	0.013	0
溶胀度	4.7	3.6	1.9	0.5	0.2
溶胀前結晶度, x_b	0.285	0.316	0.337	0.384	0.523
溶胀后薄膜的結晶度 } 計算值	0.372	0.344	0.358	0.389	0.523
x_g } 实验值	0.361	0.346	0.360	0.381	0.517

* 水沒有計算在內, $x_g(\text{計算值}) = x_b/(1-S)$ 。

3. 聚合温度对溶胀度和溶解度的影响——由图 6 可知聚合温度愈高所得聚乙烯醇在 30℃ 水中的溶解度愈大,溶胀度和聚合温度的关系也一样,见图 7。

4. 聚乙烯醇的溶胀度除了和上述因素有关以外, 还和聚合转化率有关。从图 8 可知

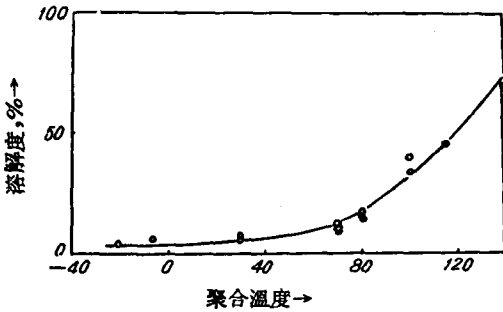


图 6 乙酸乙烯酯聚合温度与聚乙烯醇在 30°C 水中溶解度的关系

当转化率从 0 增到 50% 溶胀度变化不大, 超过 50% 时溶胀度增加极快, 由此会产生下面的问题, 既然聚乙烯醇没有支链, 那么为什么当转化率超过 50% 时其溶胀度如此之大? 这是否由于分子量分布的不同所引起的, 尚须进行研究。

结晶性 聚合温度愈高结晶性愈差, 见图 9。

溶液安定性 图 10 表明聚合转化率和聚乙烯醇溶液安定性的关系。转化率愈大, 聚乙烯醇的溶液愈安定。但不希望转化率过大。

纤维性能 聚乙烯醇纤维的最大热拉伸度和其聚合度有关, 从表 13, 14, 15 可以看出当聚合度为 1400—1700 时拉伸倍数可达 17—19 倍, 强度最高达 130 公斤/毫米², 所得

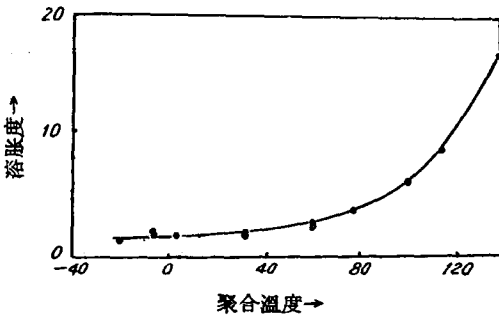


图 7 乙酸乙烯酯聚合温度与聚乙烯醇薄膜的溶胀度的关系 (在 30°C 水中的溶胀度 $\frac{w_d - w_f}{w_f}$)

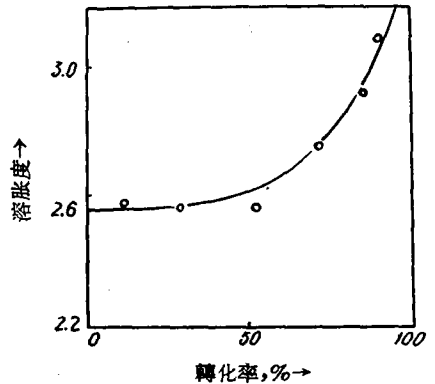


图 8 转化率对聚乙烯醇薄膜溶胀度的影响 (在 30°C 水中的溶胀度)

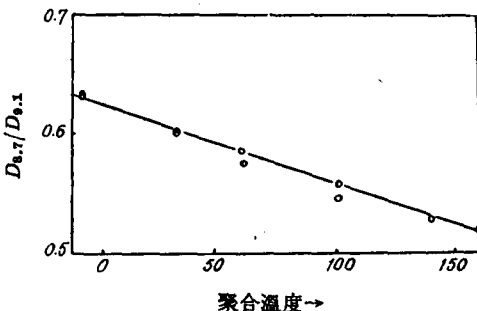


图 9 乙酸乙烯酯聚合温度与聚乙烯醇结晶度的关系 (8.7 微米结晶带, 9.1 微米 ν_{c-o})

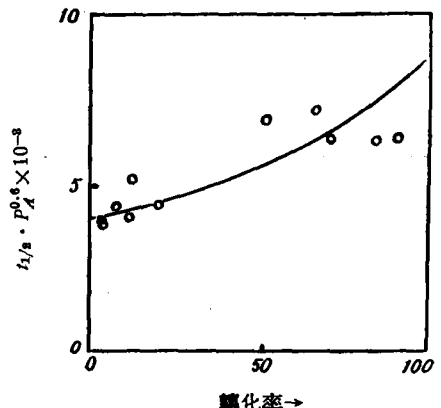


图 10 $t_{1/2} \cdot P_{A}^{0.6}$ 和转化率的关系 (聚乙烯醇-二甲基亚砷溶液的稳定性)

表 13 不同聚合度聚乙烯醇級分薄膜試样的热延伸性(最大延伸倍率)

延伸 温度, °C	聚合度	750	1020	1270	1500	1910	3550
180		8.0	13.9	17.0	17.7	16.4	16.0
190		7.3	10.0	18.8	17.8	16.2	16.2

表 14 不同聚合度聚乙烯醇級分的薄膜試样拉伸 10 倍时的强伸度

聚 合 度	750*	1020	1270	1500	1910	3550
强度, 公斤/毫米 ²	39.4	87.2	78.0	76.0	112.8	81.2
伸度, %	10.2	15.0	13.2	10.1	17.5	13.1

* 8 倍拉伸物。

表 15 不同聚合度聚乙烯醇級分薄膜試样延伸最大时的强伸度

聚 合 度	750	1020	1270	1500	1910	3550
延伸倍率(倍)	8.0	13.0	16.5	17.0	16.0	15.5
强度, 公斤/毫米 ²	39.4	102.9	121.7	132.0	138.1	160.0*
伸度, %	8.0	9.8	6.5	5.5	8.1	12.1

* 相当于 14 克/綫。

表 16 聚合度和纖維性質的关系

聚 合 度	最高延伸倍率	热处理后耐 水性, °C	縮 甲 醛 化 后			
			强度, 克/綫	伸 度, %	耐水性, °C	縮甲醛化, %
1000	8.9	>100	8.3	7.5	110	23
1400	10.8	>100	10.0	8.0	110	24
1600	11	>100	10.3	6.5	110	24
1650	10.4	>100	9.8	7.2	110	26
1700	10.9	>100	10.2	6.0	110	25
1900	10.8	>100	10.1	6.3	110	26
2400	9.3	84	8.8	11.8	110	34
3000	7.5	45	7.6	16.4	105	36

耐水性以纖維在水中收縮 10% 时的温度表示。

热处理: 干热延伸 235°C, 10 秒; 热处理 240°C, 10 秒。

表 17 不同級分混合后聚乙烯醇試样的聚合度 ($\bar{P}_n = 1540$)

試 料 編 号	混 合 級 分 的 聚 合 度		混合物的数均聚合度
	P_1	P_2	
I	1540	—	1540
II	1910	1020	1430
III	3200	735	825
IV	3200	279	540

表 18 不同聚合度的聚乙烯醇級分形成的薄膜的强伸度 ($\bar{P}_n = 1540$)

試料編號	$\bar{P}_n$	強 度, 公斤/毫米*			
		延伸 1 倍	2	3	4
I	1540	10.0	23.4	41.2	65.8
II	1430	9.8	26.3	45.3	80.9
III	825	10.4	18.8	32.7	42.6
IV	540	10.9	23.0	34.6	54.6
未分級商品	—	9.7	18.5	28.3	49.5

表 19 由不同聚合度的聚乙烯醇級分形成的纖維的强度性質 ($\bar{P}_n = 1540$)

試 料	強 度, 克/縲(結节强度 克/縲)		
	无延伸, 无热处理	60% 热延伸, 热处理	90% 热延伸, 热处理
I	3.45(3.56)	6.35 (4.28)	7.23 (3.55)
II	3.92(3.54)	6.43 (2.67)	7.45 (4.02)
III	2.42(3.33)	4.51 (2.14)	5.35 (2.32)
IV	2.14(2.03)	2.17*(2.24)	3.58**(2.77)
未分級商品	2.72(2.33)	5.84 (3.18)	不能延伸

* 50% 延伸。

** 70% 延伸。

纖維性質良好。聚合度和纖維性質的关系見表 16。为了研究聚合度多分散性对纖維性能的影响, 将两种不同聚合度的級分混合作为研究多分散性試样, 見表 17。多分散性对聚乙烯醇薄膜及纖維的性能的研究結果表明聚合度分布比較均一的級分制成的纖維及薄膜强度均較混合級分制成的和未分級的商品为好, 見表 18, 19, 20。纖維經热处理后所表現的性能也是如此。

表 20 不同聚合度的聚乙烯醇級分形成的纖維的弯曲强度
(60% 热延伸, 热处理物, 荷重 1 克/縲)

試 料	弯 曲 强 度 (次)
I	9509
II	6968
III	1533
IV	727
未 分 級	4529

聚合温度对性能的影响主要表现在热处理纖維的耐热水性上, 見表 21。結果說明聚合温度愈低, 聚乙烯醇纖維的耐热水性愈好。低温聚合所得纖維的物化性能見表 22 及 23。从这些結果也說明聚合度在 1400—1700 时性質較好。

表 24 为醋酸乙烯酯聚合条件和聚合度及轉化率关系的基本数据。轉化率对聚乙烯醇纖維及薄膜性能的影响見表 25, 26, 27。这里也說明轉化率不宜过高, 一般控制反应轉化率在 40—50% 左右, 否则会使性能下降。

表 21 聚合温度的变化和聚乙烯醇热处理纖維的耐水性的关系

聚合温度, °C	热延伸倍率(倍)	在热水中的溶解度 %		
		110°C	115°C	120°C
—30	4.3	0	15.7	54.2
	4.0	0.4	0.5	50.7
10	4.7	0	0	24.0
	4.3	0	2.7	95.3
	4.0	0	17.5	~100
30	4.7	1.7	48.1	—
	4.3	24.6	100	—
	4.0	32.1	~100	—
60	4.7	1.4	89.8	—
	4.3	40.0	100	—
	4.0	48.5	—	—

表 22 低温聚合(聚合温度 10°C, 用三丁基硼作引发剂)得到不同聚合度聚乙烯醇纖維在水中的軟化点

聚乙烯醇的平均聚合度	1020	1420	1790	1960	2620	3810
水中軟化点 °C	>100	99.0	93.0	92.0	89.0	87.0
一定荷重(1毫克/袋)下纖維收縮 10% 时的水温	>100	92.5	90.5	85.5	77.5	62.0

表 23 低温聚合得到不同聚合度聚乙烯醇纖維的机械性質

聚乙烯醇的平均聚合度	1020	1420	1790	1960	2620	3810
抗张强度, 克/袋	9.86	10.96	10.86	9.08	8.46	6.38
抗张伸度, %	7.9	5.6	6.7	8.7	8.9	10.7
結节强度, 克/袋	3.76	4.46	4.76	3.43	3.35	2.96
弯曲强度, 次	375	342	345	199	141	102

表 24 醋酸乙烯酯聚合条件和聚合度(聚合温度 70°C)

試料编号	聚合時間, 分	聚合轉化率, %	聚 合 度		聚合組成, 克
			聚醋酸乙烯酯	聚乙烯醇	
I-1	45	20.7	1520	1460	醋酸乙烯酯 200
I-2	65	41.1	1810	1500	醋酸乙酯 100
I-3	90	64.0	2200	1220	偶氮二异丁腈 0.5
I-4	250	99.2	2880	1020	
I-1	80	65.8	2510	1585	醋酸乙烯酯 200
II-2	250	97.0	3170	1395	醋酸乙酯 50
					偶氮二异丁腈 0.5

表 25 醋酸乙烯酯聚合轉化率对聚乙烯醇薄膜的热延伸性的影响

試料編號	聚合轉化率 %	聚乙烯醇 聚合度	最大延伸率 (倍)			
			170℃	180℃	190℃	200℃
I-1	20.7	1460	17.3	18.2	17.8	12.2
I-2	41.1	1500	15.5	17.6	16.8	11.3
I-3	64.0	1220	17.0	14.6	15.5	9.3
I-4	99.2	1020	16.1	13.7	9.5	8.5
II-1	65.8	1585	16.3	17.0	15.2	14.2
II-2	97.0	1395	12.8	14.8	13.2	9.1

表 26 不同聚合率的醋酸乙烯酯制成聚乙烯醇薄膜的强伸度

試料編號	聚合轉化率 %	聚乙烯醇 聚合度	无延伸		10 倍延伸		最大延伸		
			强度 公斤/毫米 ²	伸度%	强度 公斤/毫米 ²	伸度%	倍	强度 公斤/毫米 ²	伸度%
I-1	20.7	1460	7.7	195	134.7	18.7	17	167.1	22.5
I-2	41.1	1500	7.8	278	104.5	13.0	16	143.7	19.2
I-3	64.0	1220	6.8	277	85.5	11.9	14	113.2	19.5
I-4	99.2	1020	4.9	138	74.5	8.0	13	77.3	14.8
II-1	65.8	1585	3.8	268	75.0	18.4	16	106.2	15.5
II-2	97.0	1395	3.5	184	65.7	12.5	14	101.2	8.6

表 27 醋酸乙烯酯的聚合轉化率对纖維性能的影响

聚合度	聚合轉化率 %	最高延伸率 (倍)	热处理后耐 水性,℃	縮 甲 醛 化 后			
				强度 克/縲	伸度,%	耐水性,℃	縮甲醛化度 克分子%
1.700	30	11.4	>100	10.3	5.3	110	25
1.700	45	10.9	>100	10.2	6.0	110	25
1.700	96	8.6	97	7.5	10.3	105	28

問題討論

(以下为櫻田教授在座談会上解答的一些問題)

問: 醋酸乙烯的低温聚合有无工业化前途?

答: 醋酸乙烯的低温聚合是有可能工业化的, 目前所以还未工业化是因为从低温聚合物配成的紡絲溶液不稳定。作为一般用途的聚乙烯醇可以不必采用低温聚合方法, 常温聚合然后縮醛化就可以了。引发剂必須不着色的方可应用, 用硼的化合物好一些, 如 BF_3 等。

問: 低温聚合用氧化-还原体系如何?

答: 很好, 但須注意避免着色。

問: 用乙醚直接聚合有无工业化的可能性?

答: 我想, 这个可能性很小。

問: 聚醋酸乙烯皂化时加少量水对皂化速度无影响, 如果加多量水时則如何?

答: 聚醋酸乙烯在甲醇中醇解为酯交换反应; 在多量水存在下則为皂化反应, 这时, 水的量对皂化速度

有影响,同时当水量多时增加了聚乙烯醇干燥及后处理的困难。

問: 在工业上部分皂化聚醋酸乙烯采用什么方法? 是加水呢? 还是用其他的方法?

答: 加水的方法不好,可以用皂化时间来控制。

問: 聚乙烯醇的縮甲醛化机理如何? 是大分子之間的縮醛化? 还是分子內的縮醛化?

答: 如用一元醛进行縮醛化則为分子內的縮醛化,如用二元醛則为大分子之間的縮醛化。

問: 聚乙烯醇經分子內的縮甲醛化以后,溶于吡啶,能否这样說,不溶于吡啶者为分子間的縮甲醛化?

答: 我想是这样。对吡啶的溶解我們未做过研究。

問: 聚乙烯醇用二元醛进行縮醛化后,纖維发脆,能否以控制交联度避免之?

答: 聚乙烯醇經用二元醛进行縮醛化后,即使交联度很低时也稍稍发脆,但由于聚乙烯醇纖維的强度較高,稍脆也无妨,即使稍发脆其强度較之聚丙烯腈纖維要高得多。

問: 聚乙烯醇大分子中羰基的含量和热处理过程中着色的关系如何?

答: 羰基的存在是着色的基本原因,所以为了避免着色應該尽量在热处理前去掉羰基。

問: 聚乙烯醇纖維热处理和热拉伸度对縮甲醛化的反应速度有何影响?

答: 热处理条件不但对縮醛化的速度有影响,而且对縮醛度有影响。热处理温度愈高,拉伸度愈大,纖維的結晶度愈高,縮醛化愈不容易进行。

問: 聚乙烯醇热处理时长周期的变化和热处理温度的关系如何? 长周期的改变对哪些力学性能影响最显著?

答: 当热处理温度高于 130°C 时,长周期有明显的增大。热处理时纖維的长周期发生改变,这时对纖維的溶胀度、溶解度有影响,对强度、伸长率等估計不会有何影响。单晶厚度变化和纖維在热处理时长周期的变化是一样的。

問: 半熔融法紡絲的前途如何?

答: 用半熔融法紡絲的长絲很有希望,但目前尚处于研究阶段。

問: 請談談聚乙烯醇干法紡长絲的发展趋势,以及对聚乙烯醇质量的要求与湿法紡絲有何不同?

答: 干法紡絲在日本已进行中間生产,規模为 3—5 吨。干法紡絲的特点为所得的絲易于染色,外觀如絹絲。因此,为了做細的长絲干法恰当;如做短纖維或粗的长纖維則湿法恰当。

問: 研究聚乙烯醇纖維的性質,应注意那几方面?

答: 聚乙烯醇纖維的性質在干时和湿时相差很大;干时其耐热性比尼龙好,到尼龙的熔融温度仍然不变;湿时到 140°C 时就溶解或成为橡皮状,因此,須注意其湿态时的性質。

問: 維尼綸用作帘子綫的前途如何? 其耐热性和强度如何?

答: 維尼綸用作帘子綫是很好的,日本正在进行这方面的研究。維尼綸的强度比尼龙好,如增加拉伸倍数,其强度还可增加,最高强度可达到 15 克/袋。尼龙是达不到这样的强度的,缺点是热稳定性差(与尼龙相比),据說維尼綸在橡胶的硫化温度即易氧化,但是这样的說法可能不正确。加入硼酸之类化合物維尼綸的热稳定性还可提高。

問: 如何提高維尼綸的抗老化性?

答: 維尼綸对光的老化稳定性比尼龙好;但是如果长期放置于 100°C 的温度下那个好則不知道。

問: 聚乙烯醇的接枝变性以接哪些单体较为合适? 应在紡絲前,还是在紡絲后进行接枝?

答: 接聚苯乙烯較有前途,可以增加聚乙烯醇的热塑性,同时苯乙烯价廉。接枝以后进行紡絲有困难,或者可以将聚乙烯醇和聚苯乙烯或聚氯乙炔进行乳液混合紡絲。

問: 如何提高聚乙烯醇纖維的染色性?

答: 染色性目前已經解决。干法紡絲也是改进染色性的方法。