

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96191020.8

[45]授权公告日 2001年8月29日

[11]授权公告号 CN 1070244C

[22]申请日 1996.8.14 [24]颁证日 2001.5.23

[21]申请号 96191020.8

[30]优先权

[32]1995.9.5 [33]JP [31]227921/1995

[86]国际申请 PCT/JP96/02293 1996.8.14

[87]国际公布 WO97/09472 日 1997.3.13

[85]进入国家阶段日期 1997.5.5

[73]专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72]发明人 佐野洋文 佐野友之 马屋原光郎

人见祥德 清水映 安藤由典

洲村弘志

[56]参考文献

CN1014240 1987.10.28 D01F6/14

CN1014240 1987.10.28 D01F6/14

CN1138112 1996.12.17 D01F6/14

JP6184810 1994.7.5 D01F6/14

US5229057 1993.7.20 D01F6/14

US5229057 1993.7.20 D01F6/14

审查员 姚文

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

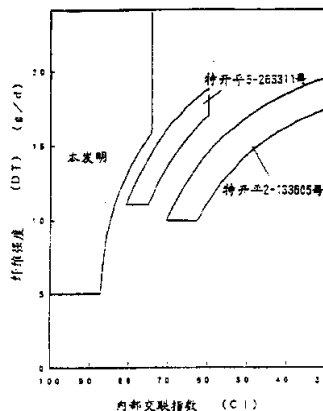
代理人 唐爱军 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 耐热水性优良的聚乙烯醇系纤维及其制法

[57]摘要

生产聚乙烯醇系纤维时,将聚乙烯醇系聚合物的溶液纺丝得到的纺丝原丝进行拉伸,总拉伸倍数在15倍以上,该纺丝原丝含有碳原子个数6以上的脂肪族二醛的缩醛化物作交联剂,其干热拉伸后在温和的交联处理条件下用酸进行交联处理,因此生产纤维时交联剂基本上不被拉伸时的热氧化,此外干热拉伸时交联不扩散,而交联剂渗透到纤维内部,不仅在纤维表面而且在纤维内部均充分交联,因此得到高强度、高耐湿热性聚乙烯醇系纤维。





## 权 利 要 求 书

5 1. 一种聚乙烯醇系纤维, 该纤维是用碳原子个数 6 以上的脂肪族多元醛的缩醛化物交联的, 和其内部交联指数 (CI) 和纤维的拉伸强度 (DT) 同时满足下式(1)~(3):

$$CI \geq 86.5 - 2 \times 10^{-6} \times (DT)^{5.8} \dots \dots \dots (1)$$

$$CI \geq 75 \dots \dots \dots (2)$$

$$DT \geq 5 \text{ g/d} \dots \dots \dots (3),$$

10 所述聚乙烯醇系纤维具有 1500 以上的粘度平均聚合度和 98.5% 摩尔以上的皂化度。

2. 权利要求 1 中记载的聚乙烯醇系纤维, 其中碳原子个数 6 以上的脂肪族多元醛的缩醛化物是壬二醛的缩醛化物。

3. 权利要求 1 中记载的聚乙烯醇系纤维, 其中用差示热分析测的结晶溶解热在 105 J/g 以下。

15 4. 聚乙烯醇系纤维的制法, 其特征是使聚乙烯醇系聚合物的溶液进行纺丝, 和进行湿拉伸制得的聚乙烯醇系纤维中, 含有碳原子个数 6 以上的脂肪族多元醛的缩醛化物后, 再进行干热拉伸, 纤维的拉伸强度为 10 g/d 以上之后, 在满足下式(4)的硫酸水溶液浴中处理,

20 
$$137/C^{0.05} - 52 \leq T \leq 137/C^{0.05} - 32 \dots \dots \dots (4)$$

式中, C 代表硫酸水溶液浴的硫酸浓度 g/l, T 代表处理温度 °C。

5. 权利要求 4 中记载的聚乙烯醇系纤维的制法, 其中碳原子个数 6 以上的脂肪族多元醛的缩醛化物是壬二醛的缩醛化物。

25 6. 权利要求 4 中记载的聚乙烯醇系纤维的制法, 其中将干热拉伸的纤维切成短纤维后在含有硫酸的浴中处理。

7. 权利要求 4 中记载的聚乙烯醇系纤维的制法, 其中干热拉伸后且在硫酸水溶液浴中处理前的聚乙烯醇系纤维用差示热分析法测的结晶溶解热在 130 J/g 以下。

30

# 说明书

## 耐热水性优良的聚乙烯醇系纤维及其制法

### 技术领域

- 5 本发明是关于由于不仅纤维表面而且纤维内部均充分交联而具有极优的耐热水性的聚乙烯醇(以下简称PVA)系纤维。尤其是,本发明的纤维是关于纤维在高温热水浴中染色处理时,或为提高添加该纤维增强的水泥制品强度而在高温高压釜中进行水蒸汽养护时,由于纤维内部充分交联,基本上不产生PVA从纤维端面溶出,而且是具有足够强度的
- 10 PVA系纤维。

### 技术背景

- 由于PVA纤维在通用纤维中具有最高的强度和高弹性模量,而且粘接性和耐碱性好,代替石棉用作水泥增强材料特别引人注目。但是,PVA系纤维耐热水性(也称耐湿热性)差,即使用作一般工业材料或衣料用
- 15 材料,其用途也受到限制。例如PVA系纤维用作水泥增强材料时,具有其水泥制品不可能在高温条件下进行高压釜养护的问题。现在作为水泥制品的增强纤维使用PVA系纤维时,只得采用在室温或低温加热条件下的高压釜养护,但存在水泥制品尺寸稳定性或强度不充分,且养护天数多的问题。

- 20 另外,PVA系纤维用于与聚酯系纤维的混纺制品时,因为PVA系纤维的耐热水性差,作为聚酯纤维的染色方法使用一般用的分散染料不能使用在 $120^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 的高温水溶液中的染色方法,因此PVA系纤维用于衣料也有很大限制。

- 另一方面,在高温高压釜养护中虽然可用一部分碳纤维,但碳纤维
- 25 具有与水泥基料的粘接性低,增强效果差且价格高等缺点。

- 以前曾试图提高PVA系纤维的耐热水性,例如,特公昭30-7360号公报和特公昭36-14565号公报记载了用甲醛水,利用甲醛水使PVA的羟基进行交联反应(缩甲醛化)而疏水化,用这种方法得到的纤维具有可耐染色和耐洗涤的耐热水性。然而用这些方法所得到的PVA系纤维
- 30 没有本发明所要求的性能,即没有可耐高温高压釜养护的高耐热水性,且强度也低。

特开昭63-12017号公报虽然记载了高强力PVA系纤维缩醛化的

方法，但缩醛化度低为 5 - 15 % ( mol )，PVA 系纤维的非晶领域仅有一部分由于缩醛化疏水化，不仅耐热水性不够，也不能作为可耐反复长期湿热的工业材料或高温高压釜养护的水泥增强材料使用。

另外，特开平 2 - 133605 号公报( 欧洲专利 351046，美国专利 5 283 281 ) 和特开平 1 - 207435 号公报记载了将丙烯酸系聚合物渗混到 PVA 系纤维中然后使 PVA 的羟基进行交联，或纤维表面附着有有机过氧化物或异氰酸酯化合物、氨基甲酸乙酯化合物、环氧化合物等后，使 PVA 的羟基交联而提高耐热水性的方法。但是用丙烯酸系聚合物的交联是酯键，易被水泥中的碱水解而失去其效果，其它的交联剂因是纤维表面的交联，在高压釜养护中或反复经受湿热时，有从纤维的中心部分产生膨润、溶解等问题。

此外，众所周知用酸脱水交联提高耐湿热性的方法有特开平 2 - 84587 和特开平 4 - 100912 等，但本发明者试验发现，如果要使纤维内部交联会急剧引起 PVA 系纤维的分解，导致纤维强度明显降低。

再者，特公昭 29 - 6145 和特公昭 32 - 5819 公报清楚地记载了用二醛化合物的交联，但是在含有二醛化合物和酸为反应催化剂的混合浴中后处理，二醛化合物不易渗透到纤维分子高度取向结晶化的高强力 PVA 系纤维内部，纤维内部的交联困难。

另外，特开平 5 - 163609 公报记载了纺丝原丝附有二醛化合物，高倍数干热拉伸后经酸处理纤维内部产生交联的方法，具体记载的二醛化合物是碳原子个数 6 个以下的脂肪族二醛化合物或芳香族的二醛化合物。但是在碳原子个数少的脂肪族二醛的场合，尤其是原丝上附有的这些二醛化合物在干热拉伸时易离开原丝扩散，不能充分留在纤维上，因而对耐热水性有效的 PVA 系分子间的交联( 分子间交联 ) 少。而用芳香族二醛化合物时，因为芳香族立体障碍，内部渗透难，且容易引起强度降低。因此使用上述方法不能同时完全满足耐热水性和高强度的要求。但该公报记载了用反应性高的二醛化合物时，该二醛化合物可用醇缩醛化的方法。代表例有甲醇与丙二醛( 碳原子数 3 的脂肪族二醛 ) 缩醛化的化合物，即四甲氧基丙烷。但是一般反应性高的二醛化合物是碳原子个数少、就像丙二醛这样的二醛化合物。这种二醛化合物的缩醛化物与上述脂肪族二醛化合物时一样，在干热拉伸时二醛化合物的缩醛化物容易扩散，因而没有形成足够的交联反应，而且碳原子个数少的二醛化合

物易产生分子内交联，难以产生提高耐热性所要求的分子间交联。

5 本发明人发现将上述特开平 5 - 163609 号公报记载的二醛化合物在干热拉伸的 PVA 纤维上浸透到纤维的内部后，利用在含有单醛和交联催化剂的浴中浸渍产生交联反应的方法得到纤维内部交联的耐热水性好的 PVA 系纤维，这种交联的 PVA 系纤维是可耐 160 °C 的高压釜养护的纤维，申请了专利特开平 5 - 263311（欧洲专利 520297，美国专利 5 380 588）。的确使用这种方法可得到纤维内部交联的耐热水性好的 PVA 系纤维，但是这种方法在干热拉伸后的所谓结晶取向完结后的 PVA 系纤维上粘有二醛化合物，该二醛化合物没有充分渗透到纤维内部，因此所得到的纤维在 170 °C 以上的高压釜养护时产生纤维溶出问题。

10 总之，以往公知的技术，为使交联剂渗透到纤维内部，当采用在纤维没结晶取向的干热拉伸前，在纤维上粘附交联剂的方法时，尤其是浸透的交联剂在其后的干热拉伸时离开纤维扩散、氧化，结果没产生充分的交联反应。而干热拉伸后的纤维上粘有交联剂时，交联剂没渗透到纤维内部，纤维内部没形成充分的交联。

#### 15 发明的公开

本发明是有关制备具有高强力、高耐热水性的 PVA 系纤维的方法，此法使纤维内部产生有效的分子间交联从而保持高强度且提高耐热水性，以及交联剂不因干热拉伸时的热而氧化，且拉伸时交联剂扩散的少。

20 本发明者们发现，用特定的二醛化合物作交联剂，用特定的方法交联可得到以往技术所不能得到的，具有耐热水性和高强度的 PVA 系纤维，于是达到了本发明。

即本发明是关于 PVA 纤维，该纤维是采用碳原子个数 6 以上的脂肪族多元醛的缩醛化物交联，且内部交联指数（CI）和纤维的拉伸强度（DT）满足下式（1）~（3）。

$$CI > 86.5 - 2 \times 10^6 \times (DT)^{5.8} \dots \dots \dots (1)$$

$$CI > 75 \dots \dots \dots (2)$$

$$DT > 5 \text{ g/d} \dots \dots \dots (3)$$

30 另外，本发明是关于 PVA 系纤维的制法，其特征是将 PVA 聚合物的溶液进行纺丝、湿拉伸后得到的 PVA 系纤维上含有碳原子个数 6 以上的脂肪族多元醛的缩醛化物之后进行干热拉伸，纤维的拉伸强度为 10 g/d 以上之后，在满足下式（4）的硫酸水溶液浴中处理

$$137/C^{0.05} - 52 < T < 137/C^{0.05} - 32 \dots \dots (4)$$

[式中, C 代表硫酸水溶液浴的硫酸浓度 (g/l), T 代表处理温度 (°C)]。

### 附图的简单说明

5 第 1 图是表示本发明规定的内部交联指数 (CI) 和纤维拉伸强度 (DT) 的关系。图中用斜线表示的部分是本发明的范围。第 1 图中也同时标有用特开平 5 - 263311 (欧洲专利 520 297, 美国专利 5 380 588) 方法得到的交联 PVA 系纤维值和用特开平 2 - 133605 (欧洲专利 351046, 美国专利 5 283 281) 得到的交联 PVA 系纤维值。由该结果可以明白本发明的纤维内部交联比公知的交联 PVA 系纤维高得多, 是耐热水性优良的 PVA 系纤维。

### 实施发明的最佳形态

以下详细说明本发明

15 首先, 本发明中所说的 PVA 系聚合物是粘度平均聚合度在 1500 以上, 皂化度在 98.5 % (mol) 以上, 最好是皂化度在 99.0 % (mol) 以上的聚合物。PVA 系聚合物的平均聚合度愈高, 连结结晶间的系结分子数愈多, 而且由于成为缺点的分子末端数变少, 因此容易得到高强度、高弹性模量、高耐热水性的 PVA 系纤维, 聚合度较好是 1700 以上, 最好是 2000 以上, 但聚合度超过 30000 的 PVA 聚合物一般很难生产。从工业生产观点考虑不适用。

另外, 也包括用乙烯、烯丙醇、衣康酸、丙烯酸、顺酐及其开环物、芳基磺酸、如三甲基乙酸乙烯酯之类的脂肪酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮或上述离子性基的一部或全部中和物等改性单元所改性的 PVA 系聚合物。改性单元的量较好是 2 % (mol) 以下, 更好是 1 % (mol) 以下。

25 PVA 系聚合物的纺丝是将 PVA 系聚合物溶于溶剂, 脱泡后制得纺丝原液。这时用的溶剂例有丙三醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丁二醇等多元醇类, 和二甲亚砷、二甲基甲酰胺、二亚乙基三胺、水和上述两种以上的混合溶剂等。较好的是二甲亚砷和丙三醇、乙二醇等多元醇加到凝固浴中时生成均匀的凝胶结构, 结果可得到高强度的纤维。

30 另外, 也可在 PVA 系聚合物溶于溶剂中的纺丝原液中添加硼酸、表面活性剂、分解抑制剂、各种稳定剂、染料、颜料等。但损坏纺丝性和拉伸性的添加剂不好。

纺丝原液中 PVA 系聚合物的浓度较好是 5 ~ 50 % (重量), 在采用湿法纺丝或干湿法纺丝时最好是 5 ~ 20 % (重量), 而采用干法纺丝时最好是 10 ~ 50 % (重量) 纺丝原液的温度一般 100 ~ 230 °C。

5 这样得到的纺丝原液经湿式、干式、干湿式任一种纺丝方法纺丝后  
10 固化, 对于湿式或干湿式纺丝方法, 在凝固浴中固化、纤维化, 此时的凝固浴液可以用甲醇、乙醇等醇类、丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等酮类、碱水溶液、碱金属盐水溶液等或它们的混合液, 而在凝固时慢慢地进行溶剂抽出生成均匀的凝胶结构, 为获得更高的强度和耐热水性, 最好在该凝固浴液中混入 10 % (重量) 以上构成纺丝原液的溶剂, 尤其是  
15 以甲醇为代表的醇与原液溶剂的重量比为 9:1 ~ 6:4 的混合溶剂更好。为得到均匀的微结晶结构的凝胶, 即高强度纤维, 最好是凝固浴液温度低于 20 °C, 使喷出的纺丝原液急冷。若凝固浴温度在 10 °C 以下凝固丝条更均匀。

20 这样固化的纤维, 为减少纤维间的胶粘, 其后更容易干热拉伸, 最好在含有溶剂的状态下湿拉伸 2 倍以上。而当凝固浴液为碱水溶液或含碱的液体时, 最好在湿拉伸前, 在张力下进行中和。此后进行溶剂抽出, 抽出剂可用甲醇、乙醇、丙醇等一元醇, 丙酮、甲乙酮、甲基丙基酮、甲基异丁基酮等酮类, 二甲醚、甲乙醚等醚类和水等。然后根据需要上油剂, 使抽出的纤维干燥。干式纺丝法时不使用抽出剂, 溶剂蒸发后得  
25 干燥的丝条。

30 本发明最大的特征之一在于用碳原子个数 6 以上的脂肪族二醛的缩醛化物为交联剂, 关键是从纺丝到干燥过程的任一阶段在纺丝原丝上附有这种缩醛化物, 使该缩醛化物渗透到纺丝原丝的内部。碳原子个数 6 以上的脂肪族二醛的缩醛化物在纤维干热拉伸时, 很少因热而离开纤维内部扩散。拉伸后也残留在纤维内部充分交联而达到可耐 170 ~ 180 °C 高压釜养护的耐热水性。然而在纤维干燥后加这种缩醛化物时, 因该缩醛化化合物的分子量大, 难以渗透到纤维内部, 仅在纤维表面交联, 很难得到十分满意耐热水性的 PVA 系纤维。

35 由上所述, 本发明使用比过去所用交联剂分子量大的碳原子个数 6 以上的脂肪族二醛的缩醛化物为交联剂, 而且从纺丝到干燥的过程中任一工序在纺丝原丝上加有这种交联剂, 结果与后述特定的交联处理条件相结合可得到过去所不能得到的可耐 170 ~ 180 °C 高压釜养护的 PVA 系

纤维。

尤其是，本发明添加该缩醛化物的优选方法是把缩醛化物添加到抽出浴的醇类或酮类中溶解，使该缩醛化物渗透到通过抽出浴呈膨润状态的丝条中的方法，采用这种方法，该缩醛化物容易渗透到纤维内部。因此，本发明纺丝方法最好是用使用抽出浴的湿式纺丝方法或干湿式纺丝法。

本发明所说的碳原子个数 6 以上的脂肪族二醛的缩醛化物，例如是己二醛、庚二醛、辛二醛、壬二醛、癸二醛、2,4-二甲基己二醛、5-甲基庚二醛、4-甲基辛二醛等的碳原子个数 6 以上的二醛类与甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇等的醇类反应后，使二醛的两端或一端缩醛化的化合物，较好的化合物沸点在 230℃ 以上，更好是 260℃ 以上的缩醛化物，碳原子个数大于 14 的脂肪族二醛，难以发生交联反应，且阻碍分子取向，很难得到高强度。另一方面，碳原子个数小于 5 的脂肪族二醛时，缩醛化物在干热拉伸时扩散，在纤维内部没残留足够量的缩醛化物，结果不能得到具有足够耐热水性的 PVA 系纤维。而且缩醛化物在干热拉伸时被氧化成酸，产生的酸引起 PVA 的分解，或起交联反应催化剂的作用在干热拉伸时引起交联反应导致难以拉伸，不能得到足够的强度，因此不能达到本发明的目的。

另外，使用非脂肪族二醛化物时，例如芳香族二醛的缩醛化物，由于立体障碍，缩醛化物难以渗透到纤维内部，且易引起强度降低，不能达到本发明的目的。而不是用缩醛化物，即直接用二醛时，与上述情况同样，二醛在热拉伸时被氧化成羧酸，该羧酸使 PVA 分解，拉伸时产生交联反应，难以高倍数进行拉伸，不能得到高强度纤维。而且在干热拉伸时，这种二醛容易扩散，具有臭味问题。

如上所述，脂肪族二醛在干热拉伸条件下被热和氧氧化成羧酸，在拉伸时引起部分交联，并使 PVA 分子间固定，因此不能得到所期望的拉伸倍数，也不能得到高强力纤维，而且干热拉伸时因分解产生烟雾和分解气体，产生作业环境污染的问题。而端基缩醛化时，干热拉伸时不产生氧化，不发生上述的问题。尤其是碳原子个数 6 以上的脂肪族二醛的缩醛化物时，对热特别稳定，而且在如前所述干热拉伸时基本上不扩散。交联剂使用碳原子个数 6 以上的脂肪族二醛的缩醛化物与直接用碳原子个数 6 以上的脂肪族二醛相比，所得的纤维拉伸强度虽然取决于 PVA 系



聚合物的聚合度，但均高 1 g/d 以上，成为高强度纤维。

碳原子个数 6 以上的脂肪族二醛的缩醛化物的最好具体例有 1, 9 - 壬二醛与甲醇反应得到的 1, 1, 9, 9 - 四甲氧基壬烷、1, 9 - 壬二醛与乙二醇反应得到的 1, 9 - 壬二醛 - 二亚乙基缩醛等。这些缩醛化物极大的优点是抑制纤维强度的降低，使之生成对耐热水性有效的分子间交联。这些化合物中最好是其两端均缩醛化的化合物对热极为稳定。

本发明中该缩醛化物的附着量是干热拉伸丝的 0.3 - 10 % (重量)，最好是 0.7 - 6 % (重量)。附着量低于 0.3 % (重量) 时，交联密度低，耐热水性不够理想，而超过 10 % (重量) 时，分子取向乱，或促进 PVA 系聚合物的分解，易导致强度降低。

当 PVA 系纤维用作高温养护纤维增强水泥 (FRC) 的增强纤维时，为了保持高强度，含有该缩醛化物并经干燥处理后的纺丝原丝在 220 - 260 °C，最好是 240 - 255 °C，进行干热拉伸，总拉伸倍数在 15 倍以上，最好在 17 倍以上，这里所说的总拉伸倍数是以干燥处理前进行的湿拉伸的拉伸倍数与干热拉伸的拉伸倍数之积表示的值，总拉伸倍数低于 15 倍时，不能得到本发明目的的高强力纤维。湿拉伸倍数 2 - 5 倍，干热拉伸倍数 3 - 10 倍是理想的拉伸倍数。

虽然 PVA 系聚合物的聚合度愈高愈好，但干热拉伸温度超过 260 °C 时，引起 PVA 系聚合物的熔融和分解。用作衣料使用时，虽然不需要 FRC 那么高的高强度，但需要交联度更高，可耐自由状态 (即纤维可自由收缩的状态) 下高温染色的耐热水性。这种情况使拉伸温度比前述降低 5 - 10 °C，总拉伸倍数也随之降低，通过抑制分子的取向和结晶化容易进行交联，成为耐热水性极高的纤维。

这样得到的含有碳原子个数 6 以上的脂肪族二醛的缩醛化物的拉伸纤维，其拉伸强度在 10 g/d 以上，当拉伸强度低于 10 g/d 时，通过其后进行的交联处理纤维的拉伸强度大大降低所以不好，更好的是具有 12 g/d 以上的拉伸强度。另外，这样得到的含碳原子个数 6 以上的脂肪族二醛的缩醛化物的拉伸纤维，用差示热分析测得结晶溶解热在 130 J/g 以下是理想的，通常高强力纤维因进行纤维的结晶化和取向，其结晶溶解热趋于增高，PVA 系纤维也同样，高强力的纤维其结晶溶解热增高，通常高强力 PVA 系纤维的结晶溶解热为 135 J/d 以上。本发明中规定的 130 J/d 以下值比过去的高强力 PVA 系纤维结晶溶解热低许多。即本发明与过去

的高强力 PVA 系纤维相比,较好的是在具有低结晶溶解热的纤维状态下进行交联处理。结晶溶解热最好是 80 ~ 125 J/d。这样低结晶溶解热的 PVA 系纤维经交联处理后,在纤维内部充分形成分子间交联可得到耐热水性更好的 PVA 系纤维。

5 具体的交联处理方法是將前述含碳原子个数 6 以上的脂肪族二醛的缩醛化物的拉伸纤维在含硫酸的水溶液浴中浸渍 5 ~ 120 分钟,用这种方法在 PVA 系聚合物的羟基与该缩醛化物之间发生反应产生分子间交联。这时浴中的硫酸浓度 (g/l) 与处理温度 (浴温度) 之间的关系必须满足下式 (4)。

10 
$$137/C^{0.05} - 52 < T < 137/C^{0.05} - 32 \dots \dots \dots (4)$$

[式中, C 代表硫酸水溶液浴的硫酸浓度 (g/l), T 代表处理温度 (°C)]。

处理温度 T 低于  $137/C^{0.05} - 52$  时,交联不能充分地进行,而高于  $137/C^{0.05} - 32$  时,强度大大降低。更好是满足下式 (5)。

15 
$$137/C^{0.05} - 48 < T < 137/C^{0.05} - 35 \dots \dots \dots (5)$$

上述式 (4) 中规定的硫酸浓度与处理温度的关系式,与过去工业上 PVA 纤维的缩醛化所采用的一般条件相比,硫酸浓度低或处理温度低。本发明方法采用了与过去所采用条件不同的条件,通过采用这样的条件,而且由于采用前述特殊的交联剂,所以在纤维内部充分进行交联  
20 反应,从而可得到耐 170 °C 以上高压釜养护的极好的耐热水性。而且在 (4) 的范围内,采用高温低浓度硫酸处理可得到耐自由状态下 120 °C 染色的纤维。另外,交联处理时,同硫酸一起添加甲醛水,可同时产生甲缩醛化,而且添加少量的氯化锌和表面活性剂也可促进交联。

本发明中,上述的交联处理最好是将纤维切成一定的长度进行,例如用作化纤短纤维使用时切成 15 ~ 100mm 长,而用作水泥增强纤维等  
25 切短的纤维使用时,切成 2 ~ 15mm 长,这样有利于提高纤维的耐热水性。如果在交联后再切割纤维,所切断的断面的交联程度比纤维周面部分低,在苛刻的湿热条件下,PVA 从所切断面溶出。而在切断后进行交联处理,因切断的断面与纤维圆周面同样地充分交联,即使在苛刻的条  
30 件下也不从切断的断面溶出 PVA。

用这种方法得到的 PVA 系纤维同时满足下式 (1) ~ (3)。

$$CI > 86.5 - 2 \times 10^{-6} \times (DT)^{5.8} \dots \dots \dots (1)$$

$$CI > 75 \dots \dots \dots (2)$$

$$DT > 5 \text{ g/d} \dots \dots \dots (3)$$

上式中, CI 代表内部交联指数, DT 代表纤维的拉伸强度。

5 不能满足上式(1)和(2)时,难以耐170℃以上的高压釜养护和120℃自由状态下的染色处理。另外,不能满足上式(3)时,不用说要求高强度的增强水泥,即使是衣料用也失去了PVA纤维的特征,因此没有使用价值。更好是满足下式(6)~(8)的情况。

$$CI > 90 - 2 \times 10^{-6} \times (DT)^{5.8} \dots \dots \dots (6)$$

$$CI > 80 \dots \dots \dots (7)$$

$$10 \quad DT > 5 \text{ g/d} \dots \dots \dots (8)$$

尤其是PVA系纤维采用自由状态下的染色处理容易产生收缩或溶解,最好 $CI > 90$ 。而当纤维固定在如高压釜的水泥中时,最好 $CI > 80$ ,强度高达 $DT > 14 \text{ g/d}$ 。但工业上很难生产满足 $CI > 99$ ,  $DT > 25 \text{ g/d}$ 的纤维。

15 另外本发明交联的PVA系纤维用差示热分析测的结晶溶解热在105 J/g以下是理想的。由于低于105 J/g表明纤维内部充分而均匀地进行交联,超过105 J/g时,纤维内部不进行交联,耐热水性降低,更好是100 J/g以下。但低于50 J/g的纤维,在热水中的收缩率高,因此最好在50 J/g以上。

20 用本发明制得的PVA系纤维可用于高温养护FRC,要求耐水性的一般工业材料或可高温染色的衣料。

以下用实施例和比较例详细地说明本发明。在实施例和比较例中,当没有特殊说明时,%和部均代表按重量表示的值,本发明中的各种物性值用以下方法测定。

### 25 1. PVA系聚合物的粘度平均聚合度(P)

按照JISK-6726标准,在30℃测5个PVA系聚合物稀水溶液的比粘度( $\eta_{sp}$ ),用下式(9)求极限粘度( $\eta$ ),再用下式(10)算出粘度平均聚合度P。

30 将试料未交联拉伸的纤维在140℃以上的水中加压溶解成1~10 g/l的浓度,生成少量不能完全溶解的凝胶物时,用5 $\mu\text{m}$ 玻璃过滤器过滤凝胶,测该滤液的粘度。另外采用由试样里减去残渣的凝胶物重所得的校正值算出其水溶液浓度。

$$[\eta] = \lim (c \rightarrow 0) \eta_{sp}/c \dots \dots \dots (9)$$

$$P = ([\eta] \times 10^4/8.29)^{1.613} \dots \dots \dots (10)$$

## 2. 脂肪族二醛的缩醛化物含量

5 将未交联的拉伸丝溶解在 140 °C 以上重氘化的二甲亚砜中，用 NMR 算出缩醛化物峰值与 PVA 系聚合物的 CH<sub>2</sub> 基峰值的面积比确定脂肪族二醛的缩醛化物含量。

## 3. 内部交联指数 (CI)

10 把大约 1g 的样品切成 6mm 长称重 W<sub>1</sub>，切得的样品与 100 cc 人工水泥水溶液 (3.5 g/l KOH, 0.9 g/l NaOH 和 0.4 g/l Ca(OH)<sub>2</sub> 溶解的水溶液) 一起加到耐压不锈钢罐中密封后，在 150 °C 处理 2 h。然后用滤纸过滤残渣、干燥、测残渣重量 W<sub>2</sub>，用下式计算 CI。

$$CI = W_2/W_1 \times 100$$

## 4. 结晶溶解热: ΔH (J/g)

15 精确称取大约 10mg 的样品，以自由状态加到开放式容器中，用 DSC - 2C 型仪器 (Perkin Elmer 公司制) 在氮气保护下，升温速度为 10 °C/分的条件，从室温测到 280 °C，由结晶溶解吸热峰的面积求得 ΔH (J/g 样品)。

## 5. 纤维的拉伸强度 (克/旦: g/d)

20 按照 JISL - 1015 标准，把预先调湿的单纤维贴在硬纸上成长 10cm 的试样；在 25 °C × 60 % RH 的条件下放置 12 h 以上，然后用重 2kg 的夹子夹持在万能精密拉伸试验机上 (Instron 1122 型) 在初荷重 1/20 g/d，拉伸速度 50 %/分的条件下测断裂强度 (即拉伸强度)，采用 n > 10 的平均值。旦 (d) 是指在 1/20 g/d 荷重下，切成 30cm 长的单纤维用重量法测试，以 n > 10 的平均值表示。用测定旦后的单纤维测拉伸强度，拉伸强度值与逐个旦相对应。当纤维长度太短不能切得 10cm 时，以长度最大的为试样，按照上述测定条件进行测试。

## 6. 耐高压釜性 (水泥板的湿润弯曲强度 WBS)

30 将切成长度 4 - 8mm 的交联 PVA 系合成纤维，按 2 重量份该纤维、3 重量份纸浆、38 重量份氧化硅、57 重量份水泥混合，用 Hatschek 机湿式造得水泥板，在 50 °C 养护 12 h 后分别按 150 °C × 20 h、160 °C × 15 h、170 °C × 15 h、180 °C × 10 h 的条件进行高压釜养护，制得的该水泥板按 JISK - 6911 标准在水中浸渍 1 天后，在湿状态下测弯曲强度。

## 7. 热水稳定温度 (°C)

在无张力条件下,把大约 1g 的交联纤维或布与大约 200 cc 的水加到小型染色机 (Techsum Gike 公司制) 中,用 30 分钟加热到 110 °C,且 110 ~ 130 °C 以 5 °C 的间隔各处理 40 分钟后,用肉眼判断纤维状态;以纤维不收缩或纤维彼此不胶粘的最高温度作为耐热水稳定温度。

5 实施例 1、2 和比较例 1、2

将粘度平均聚合度分别为 1700 (实施例 1) 和 3500 (实施例 2)、皂化度均为 99.5 % (mol) 的 PVA, 在 110 °C 分别溶解在二甲亚砜 (DMSO) 中,制成浓度分别为 15 % (重量) (实施例 1) 和 11 % (重量) (实施例 2) 的溶液,所得的各溶液从 1000 个孔的喷丝头喷出,在由甲醇/二甲亚砜 = 6/4 (重量比) 组成的,温度为 7 °C 的凝固浴中进行湿法纺丝。然后在 40 °C 的甲醇浴中湿拉伸 4 倍后,用甲醇基本上除去全部该溶剂。在最后的甲醇抽出浴中添加由 1,9 - 壬二醛的两端的醛基进行甲氧基化得到的沸点为 300 °C 的 1,1,9,9 - 四甲氧基壬烷,使含量达 4  
15 % (重量) 成均匀溶液后,使纤维停留 1.5 分钟,在含有甲醇的纤维内部和表面含有该缩醛化合物,然后在 120 °C 干燥。实施例 1 中,所得到的纤维原丝在 170 °C、200 °C、和 230 °C 三部分组成的热风炉中进行干热拉伸,总拉伸倍数为 17.2 倍。实施例 2 中,将得到的纤维原丝在 170 °C、210 °C 和 240 °C 三部分组成的热风炉中进行干热拉伸,总拉伸倍数为 17.5  
20 倍,得到大约 1800 d/1000 根单丝的丝束。然后,两种拉伸丝在硫酸 20 g/l 的 70 °C 水溶液中浸渍 30 分钟产生交联反应 (C = 20 g/l, T = 70 °C 时,  $137/C^{0.05} = 117.9$  °C)。

在实施例 1 和 2 中,基本上没感觉到干热拉伸时的冒烟和臭味,作业环境完全没问题。

25 比较例 1

用沸点约 240 °C 的 1,9 - 壬二醛代替实施例 1 中的 1,1,9,9 - 四甲氧基壬烷进行拉伸,拉伸时,1,9 - 壬二醛的一部分氧化成羧酸,结果由于甲醇抽出浴成酸性,总拉伸倍数降到 16.5 倍。而且拉伸时冒烟,有臭味,有作业环境问题。

30 比较例 2

在实施例 2 方法中用不含 1,1,9,9 - 四甲氧基壬烷的拉伸丝 (总拉伸倍数 17.5 倍),在甲醛水 100 g/l 和硫酸 80 g/l 的水溶液中,于 80 °C

浸渍 60 分钟, 产生甲缩醛化反应. 评价水泥板时, 将各种交联丝切成 6mm 使用.

将以上实施例和比较例得到的纤维的平均聚合度和物理性能示于表 1.

5

表 1:

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
PVA 聚合度	1700	3500	1700	3500
交联剂含量 (%)	2.4	2.0	1.1	-
交联前纤维结晶熔解热 ( J/g )	125	128	124	128
交联前拉伸强度 ( g/d )	16.5	19.2	15.1	19.5
交联后拉伸强度 ( DT g/d )	14.7	17.5	13.4	14.8
( DT ) <sup>5.8</sup> ( × 10 <sup>6</sup> )	5.89	16.2	3.45	6.13
内部交联指数 ( CI )	82.2	84.9	70.1	51.5
交联后纤维结晶熔解热 ( J/g )	101	94	110	119
WBS ( kg/cm <sup>2</sup> ) 150 °C	294	340	270	191
160 °C	266	328	195	*
170 °C	225	319	*	*
180 °C	160	261	*	*

\* 小于 150 kg/cm<sup>2</sup>, 说明完全不能得到添加增强纤维的效果.

实施例 3 和比较例 3

10 将粘度平均聚合度为 8000, 皂化度为 99.9 % ( mol ) 的 PVA 系聚合物在 170 °C 溶于乙二醇中使浓度达 8 % ( 重量 ). 所得溶液从 400 孔的喷丝头喷出, 采用干湿式纺丝方法在组成为甲醇/乙二醇 = 7/3, 温度为 0 °C 的凝固浴中急冷凝胶化. 然后在 40 °C 的甲醇浴中湿拉伸 4 倍后, 用甲醇基本上全部除去该溶剂. 在最后的甲醇抽出浴中添加用乙二醇缩醛化 1, 9 - 壬二醛两端的醛基而得的沸点约 330 °C 的 1, 9 - 壬二醛 - 二亚乙基缩醛成为浓度 8 % ( 重量 ) 浴液成为均匀溶液后, 使纤维停留 2  
15 分钟, 在纤维内部和表面含有该缩醛化合物后, 在 130 °C 干燥.

所得到的纺丝原丝在 180 °C 和 248 °C 两部分组成的辐射炉中拉伸, 总拉伸倍数 19.4 倍. 得到粘度平均聚合度 8200, 含该缩醛化合物为 3.7 % 的 1000 d/400 根丝组成的丝束. 然后把拉伸丝切成 6mm 后, 在含硫酸

浓度为 10 g/l，温度 75 °C 的水溶液中 ( $137/C^{0.05} = 122.1$ ) 浸渍 30 分钟进行交联反应。所得到的交联纤维其内部交联指数为 85.6，拉伸强度为 19.5 g/d [ $(DT)^{5.8} = 30.4 \times 10^6$ ]，即使经 180 °C 高压釜处理，也具有非常好的性能，湿润弯曲强度 (WBS) 为 295 kg/cm<sup>2</sup>。另外在上述热拉伸处理时也没有发烟和臭味等问题。完全没有作业环境污染问题。

比较例 3，只是在实例 3 中最后的甲醇抽出浴中添加 0.05 % (重量) 的磷酸代替 1, 9 - 壬二醛 - 二亚乙基缩醛，其余同实例 3 一样进行干热拉伸后，得酸交联的纤维，其内部交联指数 47.8，纤维拉伸强度 16.9 g/d 比实施例 3 的结果逊色得多。

#### 10 实施例 4 比较例 4 ~ 5

在上述实施例 2 中，除用 5 % (重量) 由 1, 6 - 己二醛的两端醛基用甲醇缩醛化制得的 1, 1, 6, 6 - 四甲氧基己烷 (沸点约 350 °C) 代替 1, 1, 9, 9 - 四甲氧基壬烷外，其余采用与实施例 2 同样的方法制得交联 PVA 纤维 (实施例 4)。在该实施例中也基本上没有干热拉伸时的发烟和臭味，完全没有作业环境上的问题。

另外，在上述实施例 2 中，除用 5 % (重量) 的由丙二醛的两端醛基用甲醇缩醛化得到的 1, 1, 3, 3 - 四甲氧基丙烷 (沸点约 185 °C) 代替 1, 1, 9, 9 - 四甲氧基壬烷外，用与实施例 2 同样的方法制得交联 PVA 纤维 (比较例 4)。

20 此外，在上述实施例 2 中，除用 5 % (重量) 的由戊二醛的两端醛基用甲醇缩醛化制得的 1, 1, 5, 5 - 四甲氧基戊烷 (沸点约 250 °C) 代替 1, 1, 9, 9 - 四甲氧基壬烷外，用与实施例 2 同样的方法得到交联 PVA 纤维 (比较例 5)。

用这些实施例和比较例制得的纤维的物理性能示于下表 2。

25

30

表 2

	实施例 4	比较例 4	比较例 5
PVA 聚合度	3500	3500	3500
交联剂含量 (%)	3.5	2.1	3.2
交联前纤维结晶溶解热 ( J/g )	128	128	128
交联前拉伸强度 ( g/d )	18.5	18.3	18.1
交联后拉伸强度 ( DT g/d )	16.1	15.5	15.3
( DT ) <sup>5.8</sup> ( × 10 <sup>6</sup> )	9.99		
内部交联指数 ( CI )	83.9	71.1	72.5
交联后纤维结晶溶解热 ( J/g )	98	115	110
WBS ( kg/cm <sup>2</sup> ) 150 °C	328	289	291
160 °C	321	266	280
170 °C	306	209	210
180 °C	242	172	165

#### 实施例 5

将粘度平均聚合物 4000 的完全皂化的 PVA 溶解于 DMSO 中使浓度达 12 %，所得溶液从 400 孔喷丝头喷出，在由甲醇/DMSO = 7/3 (重量比) 组成，温度 7 °C 的凝固浴中进行湿式纺丝。在甲醇浴中湿拉伸 4 倍后，用甲醇基本上全部除去该溶剂。在最后的甲醇抽出浴中添加 1, 1, 9, 9 - 四甲氧基壬烷使含量为 5 % (重量)，使纤维内部和表面含有该缩醛化物，在 120 °C 干燥。所得到的纺丝原丝在 170 °C、200 °C 和 235 °C 三部分组成的热风炉中进行干热拉伸，总拉伸倍数为 16.0 倍，得 1500 d/400 根丝组成的丝束。拉伸丝的结晶溶解热 122 J/g，拉伸强度 17.2 g/d，四甲氧基壬烷含量 3.9 % (重量)。然后将该拉伸丝切成 8mm，用硫酸 80 g/l [ ( 80 )<sup>0.05</sup> = 1.245 ] 在 70 °C 处理 20 分钟产生交联反应。得到的交联纤维其结晶溶解热为 90 J/g，内部交联指数为 88.4，拉伸强度 14.1 g/d [ ( DT )<sup>5.8</sup> = 4.63 × 10<sup>6</sup> ]，180 °C 高压釜处理后的 WBS 为 256 kg/cm<sup>2</sup>，成为具有耐湿热性、高强度 PVA 系纤维。在该实施例中基本上没有干热拉伸时的发烟和臭味，完全没有作业环境上的问题。

#### 实施例 6 和比较例 6 ~ 7

将粘度平均聚合度为 1700，皂化度 99.5 % ( mol ) 的 PVA 在 100



℃溶解于DMSO中浓度达17%（重量），所得溶液从直径0.12mm，60个孔的喷丝头喷出，在甲醇/DMSO = 7/3（重量比）、温度10℃的凝固浴中进行湿式纺丝。进而在40℃甲醇浴中湿拉伸3.5倍后，在最后的甲醇抽出浴中添加1,1,9,9-四甲氧基壬烷使浴浓度达2%（重量），在  
5 120℃干燥。所得纺丝原丝在170℃、200℃两部分组成的辐射炉中进行拉伸，总拉伸倍数10倍，得195d/60根单丝的丝束。拉伸纤维的结晶溶解热115 J/g，拉伸强度12.6 g/d，四甲氧基壬烷含量1.3%（重量）。然后以80 T/m使该拉伸纤维捻成绞线，加到小型染色机中 $[(1.5)^{0.05}=1.02]$ ，其与含四甲氧基壬烷5 g/l，硫酸1.5 g/l和十二烷基苯磺酸钠0.5 g/l的水分散液浴比为1:50。用1h从60℃加热到98℃，在该温度下交联处理30分钟后，水洗，60℃下进行干燥。交联纤维的结晶溶解热降到81 J/g，CI为91.8，表明纤维内部进行了交联。纤维拉伸强度降低到9.1 g/d $[(DT)^{5.8}=0.365 \times 10^6]$ ，该强度虽然较低，但在无张力下的热水稳定温度为120℃，可作衣料用纤维使用。在该实施例中  
10 也基本上没感到干热拉伸时的发烟和臭味，完全没有作业环境上的问题。

比较例6~7系在实施例5中交联处理条件硫酸浓度改用20 g/l $(137/20^{0.05}=117.9)$ ，处理浴温度改为98℃时（比较例6）和硫酸浓度改用10 g/l $(137/10^{0.05}=122.1)$ ，处理浴温度改为110℃时（比较  
20 例7）。在比较例6中，处理浴温度虽然较低，但硫酸浓度高，故纤维的物理性能CI为94.1，拉伸强度(DT)为4.5 g/d。而比较例7中，虽然硫酸浓度较低，但处理浴温度高，所得到的纤维物理性能CI为95.2，拉伸强度(DT)为3.8 g/l。

#### 工业上利用的可能性

25 本发明中用作缩醛化剂的碳原子个数6以上的脂肪族二醛的缩醛化物具有高沸点，因此在热拉伸时不扩散，无臭味，不热分散，在热拉伸前，该缩醛化剂渗透到纤维内部，热拉伸后在比较温和的交联处理条件下产生分子间交联，因此，可得到过去所没有的高强度且耐湿热性优良的PVA系纤维。

30 本发明的纤维不仅用于绳索、渔网、帐篷、建筑工程的片材等一般工业材料，也广泛用于高温高压釜养护的高压釜养护水泥增强材料，与聚酯纤维混纺用分散染料等进行高温染色的衣料材料等。

图 1

