

粘胶纖維漿粕反应能力的研究

张 震 亚 编 著

中 国 財 政 經 济 出 版 社

粘胶纖維漿粕反应能力的研究

张震亚 编著

*

中国财政经济出版社出版

(北京永安路18号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第111号

中国财政经济出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米^{1/32}•2^{30/32}印张•56千字

1965年1月第1版

1965年1月北京第1次印刷

印数: 1~3,050 定价: (科六) 0.36元

统一书号: 15166·243

粘胶纖維漿粕反应能力的研究

张 震 亚 编 著

中国財政經濟出版社

1965年·北 京

前 言

浆粕的反应能力，在粘胶纖維生产中，对于粘胶的制备和纺絲工艺，对于粘胶纖維成品的品质和生产成本，都有极为显著的影响。长期以来，科研与生产部门对此已经给予足够的注意，并且进行了许多研究工作。尽管仍有不少重要问题未能获得解决，但是对于改善浆粕反应能力的制浆工艺条件和影响反应能力的各种因素，都已得到了许多有价值的结果，积累了许多有用的资料。

在粘胶纖維生产中，一种具有理想的反应能力的浆粕，应该具备下列的特性：浆粕的纯度极高，在进行黄酸化时，反应试剂能向浆粕各部分均匀而迅速地扩散，并能和纖維素起迅速而均一的反应；黄酸基在纖維素大分子链上均匀地分布，所生成的纖維素黄酸盐在稀碱溶液中扩散速度很高，有良好的溶解性能，且在溶液中分散均匀，不存在分子集合体或大型颗粒；制成的粘胶有极为良好的过滤性能，纺絲情况顺利，所得纖維的品质良好。但是，如此理想的浆粕固然难于制得，而且也缺乏一种简单易行的测试方法能够概括地把上述这些复杂的特性同时表达出来。在工业生产中，对于浆粕的反应能力，至今还只能根据浆粕在粘胶制造过程中的黄酸化和溶解作用，或从所制得的粘胶的过滤性能来加以鉴定。随着科学技术的进步，相信将会出现一些比较能够反映全面的测试方法。

至今对于浆粕的反应能力，具体的测试方法又是多种多样的。有的是间接地测定浆粕的水解速度、氧化速度、吸湿

能力、膨潤性能、吸碱性能、形态、染色性能等等，来加以衡量。有的是测定浆粕制成碱纖維素后进行黄酸化反应的动力学性质，或从所得粘胶的浊度、透明度及存在的凝胶体或不溶解纖維素等来加以评定。还有的是根据黄酸化和溶解作用，例如以不溶残渣量或粘胶过滤性能来加以判断。在本书中介绍了主要的测试方法，以供参考。

研究制浆工艺条件对浆粕反应能力的影响，研究足以对浆粕反应能力产生作用的各项因素，以及提高浆粕反应能力的途径等，能为发展浆粕生产和改进浆粕品质提供科学依据，也能为纖維素化学和纖維素物理提供新的内容。这在我国化学纖維工业迅速发展的今天，是一项重要的任务。

根据上述，本书内容分为浆粕反应能力的测试方法和影响浆粕反应能力的因素两部分。在测试方法部分，以粘胶过滤性能的测定和乳化黄酸化不溶残渣量的测定为主。在影响因素部分，大体归纳为浆粕中非纖維素成份的影响、纖維素的聚合度和多分散性的影响、纖維形态结构的影响和纖維素微细结构的影响四个方面。

有关浆粕反应能力的文献资料，散见于各种书刊，内容极为庞杂，尤其是试验数据参差不齐。本书在引用这些材料时，就把不同的结果和不同的论点并列出来，以比较它们之间的异同或分析可能引起参差的原因。但是，由于本人水平有限，定会存在许多体会不深甚至错误的地方。因此，殷切地期待读者和各方面的专家多多提出批评和指正。

本书承张永惠总工程师校阅，孙昉、凌士雄等同志协助工作，谨在此表示衷心的感谢。

目 录

浆粕反应能力的测试方法	(5)
一、粘胶过滤性能(阻塞常数)的测定	(5)
二、浆粕反应能力(CS_2/NaOH)的测定	(17)
三、乳化黄酸化粘胶阻塞常数的测定	(19)
四、粘胶过滤性能的其他测定方法	(22)
五、乳化黄酸化不溶残渣量的测定方法	(23)
六、其他鉴定方法	(32)
七、各种测试方法的比较	(34)
影响浆粕反应能力的因素	(37)
一、浆粕中非纤维素成份的影响	(37)
二、纤维素的粘度和多分散性的影响	(43)
三、纤维形态结构的影响	(56)
四、纤维微细结构的影响	(64)
参考文献	(78)

浆粕反应能力的测试方法

一、粘胶过滤性能（阻塞常数）的测定

测定粘胶过滤性能，是判断粘胶纤维浆粕品质常用的方法。过滤性能的定量计算，是根据 Hermans 和 Bredée 的过滤理论^[1]导出过滤公式，从而求出阻塞常数(K)的值，并以此比较粘胶过滤性能的好坏。

假设在一平方厘米的滤布上，有半径为 r_0 、长度为 L 的毛细管 N 个。当粘胶过滤时，不溶胶粒逐渐粘着在毛细管的内壁，使毛细管的半径逐渐减小。又假定每一立方厘米的粘胶中，有 C 立方厘米的胶粒。当通过一平方厘米滤布的粘胶量为 dV 立方厘米时，则在滤布毛细管内积聚了 $C \times dV$ 立方厘米的胶粒，毛细管半径减少 dr 。于是得到如下的关系式：

$$NL \times 2\pi r dr = CdV \quad (1)$$

积分后得到：

$$NL\pi(r_0^2 - r^2) = CV \quad (2)$$

或写成
$$r^2 = r_0^2 - \frac{CV}{NL\pi} \quad (3)$$

再按照 Hagens-Poiseuille 公式：

$$V = \frac{N\pi r^4 P t}{8\eta L} \quad (4)$$

或者
$$\frac{dV}{dt} = \frac{N\pi r^4 P}{8\eta L} \quad (5)$$

式中 V 为滤出的总液量。

设在开始过滤时,毛细管半径为 r_0 ,开始过滤速度为 S_0 ,则从式(5)得:

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{t=0} = S_0 = \frac{N\pi r_0^4 P}{8\eta L} \quad (6)$$

将式(3)代入式(5)得到:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{N\pi P}{8\eta L} \left(r_0^2 - \frac{CV}{NL\pi}\right)^2 \quad (7)$$

再将式(6)代入式(7),就得到:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{S_0}{r_0^4} \left(r_0^2 - \frac{CV}{NL\pi}\right)^2 = S_0 \left(1 - \frac{CV}{NL\pi r_0^2}\right)^2 \quad (8)$$

如令
$$K = \frac{2C}{N\pi r_0^2 L} \quad (9)$$

将式(9)代入式(8)得到:

$$\frac{dV}{dt} = S_0 \left(1 - \frac{1}{2}KV\right)^2 \quad (10)$$

式中 K 即被称为阻塞常数。从式(9)可见, K 值和粘胶中能堵塞毛细管的胶粒量成正比,和滤布的毛细管总体积成反比,而和粘胶的粘度、过滤时的温度和压力等无关。但是后者是同实际情况不尽符合的,下面将对此逐点加以说明。

今将式(10)积分:

$$\frac{1}{2}Kt = \frac{t}{V} - \frac{1}{S_0} \quad (11)$$

此式通称为 Hermans-Bredée 标准型过滤公式。一般根据此式作出 $\frac{t}{V}$ 和 t 的关系直线,从其斜率即能得到阻塞常数

(K) 值。为简便起见，可在粘胶过滤时选择两个时间间隔 (t_1 和 t_2)，测定这两个时间间隔内滤出的粘胶容量 (V_1 和 V_2)，分别代入式 (11)，则得下面两个关系式：

$$\frac{1}{2} K t_1 = \frac{t_1}{V_1} - \frac{1}{S_0} \quad (12)$$

和
$$\frac{1}{2} K t_2 = \frac{t_2}{V_2} - \frac{1}{S_0} \quad (13)$$

再联解式 (12) 和 (13)，即得：

$$K = 2 \times \frac{\frac{t_2}{V_2} - \frac{t_1}{V_1}}{t_2 - t_1} \quad (14)$$

从式 (14) 就可求出 K 值^[2]。顺便指出，在某些研究报告中，还有以阻塞因子 $C (=100 \times \frac{1}{2} K)$ 及 $\frac{t}{v}$ 同 t 直线的斜

率^[3] (正切函数)，和 $K_v \left(= 2 \times 10^5 \frac{\frac{t_2}{V_2} - \frac{t_1}{V_1}}{t_2 - t_1} \right)^{[4]}$ 等来表示过滤性能的，这只是形式的不同，而涵义一样。

根据 Hermans-Bredée 的过滤理论，以 P_1 表示在开始过滤至 t_1 时间内滤出的重量 (克数)，以 P_2 表示从 t_1 到 t_2 时间内滤出的重量 (克数)，按式 (11) 的关系以 $\frac{P_1}{t_1}$ 代表 S_0 ，得到下式：

$$\frac{1}{2} K_w \times t_2 = \left[\frac{t_1 + t_2}{P_1 + P_2} - \frac{t_1}{P_1} \right] \times 10^5 \quad (15)$$

式中乘上 10^5 ，不过是将 K_w 值增大，并没有其他意义。此式可简化成：

$$\frac{1}{2}K_w = \frac{10^5}{t^2} \left[-\frac{t_2 - t_1 \times \frac{P_2}{P_1}}{P_1 + P_2} \right] \quad (16)$$

如果选择 $t_2:t_1 = 2:1$ ，则式 (16) 可改写成：

$$K_w = 10^5 \times \left(\frac{2 - \frac{P_2}{P_1}}{P_1 + P_2} \right) \quad (17)$$

式 (17) 即是现在工业上常用的计算粘胶过滤阻塞常数 (K_w) 的公式。

粘胶制备的方法，基本上仿照工业条件进行。例如，Fahmy 建议^[5]，称取 100 克松散浆粕试样，先用少量水浸润后，加入碱液，使达成碱浓度 18%，液比 1:20。在 20°C 下浸渍一小时，然后排除多余的碱液，压榨至 3.1 倍，使碱纤维素的组成为纤维素 30~31.2%、氢氧化钠 14~15.4%。压榨后将浆粕的上下两边去掉一部份，以避免组成不匀。在 25°C 下于 Pfleiderer 型间歇式粉碎机内粉碎一小时，再将碱纤维素通过孔眼直径为 0.5 厘米的不锈钢丝网剔除大块。将碱纤维素在 50°C 下进行老化，老化的时间以使粘胶的粘度达到 50±2 秒（落球法粘度）为准。加入重量为 α-纤维素的 40% 的二硫化碳，黄酸化 2¹/₄ 小时；黄酸化开始温度为 24°C，終了温度不超过 36.5°C。所得纤维素黄酸盐在 20°C 下于碱液中溶解 5 小时，制成的粘胶的组成为 α-纤维素 7%、氢氧化钠 8%。

粘胶制备以后，用阻塞常数测定器（图 1）测出阻塞常数 (K_w) 值。原规定从开始过滤后 5 分钟到 25 分钟内滤出的量为 P_1 ，25 分钟至 65 分钟滤出的量为 P_2 ，代入公式 (17) 求出 K_w 值。平行试验的偏差，不应超过 ±5~10%。过滤性

能良好时， K_w 值小于 150~200。测定结果的重复性依赖于下列三个因素：浆粕试样本身的均一性，粘胶制备条件的波动范围，过滤性能测定条件的稳定性。过滤材料的种类和质地，对 K_w 值测定结果颇有影响，不同的滤布就有不同的 K_w 值。因此在试验时必须保持过滤材料的性质不变，所得的结果才具有相对比较意义。

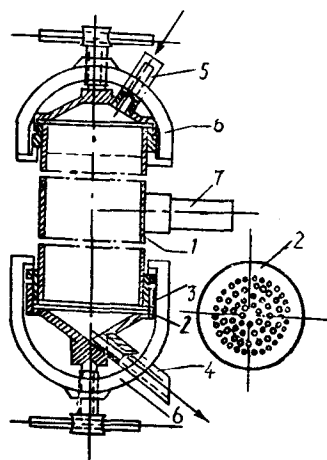


图1 阻塞常数测定器

1—滤筒（容量 2.5 升，内径 80 毫米）；2—穿孔板（孔数 124 个，孔径 3 毫米）；3—过滤材料；4—汇流管；5—供气供应连接管；6—夹钳；7—固定支颈。

有许多文献报导了阻塞常数和粘胶的粘度、过滤压力及过滤温度等的关系。例如，Tennissen^[3]的实验结果指出，

$\frac{t}{V}$ 和 t 的关系并不是一开始就成直线，粘胶的粘度越大，直

线关系出现越慢(图2)。粘度为20秒的,在40分钟后成为直线关系;粘度为93秒的,在100分钟后才成直线关系。粘

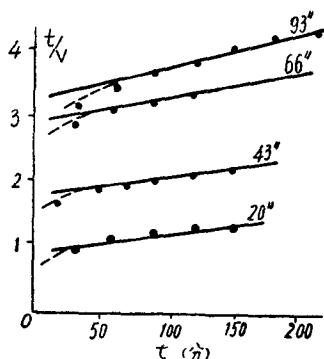


图2 粘胶过滤时 $\frac{t}{v}$ 和 t 的关系
(线上数字为粘胶的落球法粘度秒数)

度愈大,直线的斜率也愈大,即 K_w 值随着粘度而起变化。表1的数据表示用同一种浆粕所制成的粘胶,粘度愈大, K_w 值就愈高。

如果所取时间间隔不同, K_w 值测定结果也不一样(表1)。因此,在比较各种浆粕的 K_w 值时,应在统一的 t_2 及 t_1 时间内进行,不可随意变动。

表1 粘胶粘度和 K_w 值的关系

粘 胶 粘 度 (秒)	K_w 值		Tan α
	$t_1 = 0 \sim 20$ $t_2 = 20 \sim 60$	$t_1 = 0 \sim 30$ $t_2 = 30 \sim 90$	
20	103	79	50
43	120	87	64
60	176	116	69
93	228	164	100

另外, Samuelson^[6]指出, 溶解纤维素黄酸盐时采取不同的搅拌速度, 则所得粘胶的粘度和 K_w 值之间的关系也不同。在搅拌速度缓慢的条件下, K_w 值随粘度的增加而升

高；但在快速搅拌的情况下， K_w 值就同粘度无关（图 3），即能完全符合于 Hermans-Bredée 公式。但是，这个结论是否有普遍意义，尚待验证。原作者还指明，两种不同的浆粕，溶解时搅拌速度相同，它们在同样粘度下的 K_w 值亦有所不同，这说明能影响 K_w 值的因素不单是粘胶的粘度，显然还和浆粕的性质有关（参阅图 4）。

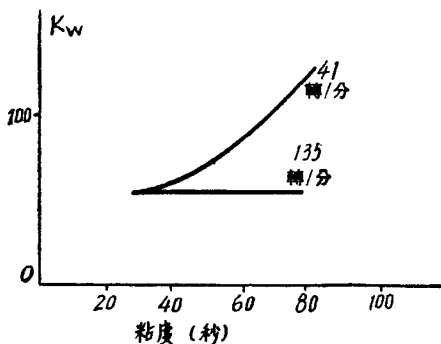


图 3 粘胶粘度和搅拌速度对 K_w 值的影响
(线上数字表示两种速度)

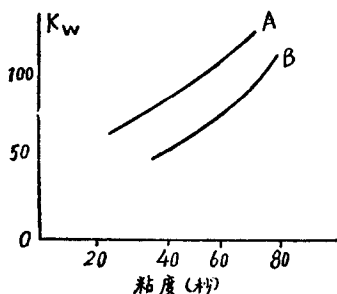


图 4 不同浆粕之间粘胶粘度和 K_w 值的关系
(A、B 表示两种不同的浆粕)

Matthes^[4]在研究粘胶粘度对过滤性能的影响时, 提出两者的关系式:

$$K_w = K + 0.1\eta$$

式中K为粘度到达极小时的过滤阻塞常数, η 为粘胶的落球法粘度。

Voster等^[7, 13, 14]曾详细研究了粘胶的过滤值和粘度的关系, 指出过滤开始速度 S_0 和粘胶的粘度有关, 即粘度愈大时 S_0 就愈小; 而过滤压力越高时 S_0 就越大。他并且提出一个粘度校正公式:

$$R_v = \frac{F_w}{\sqrt{S_0}}$$

式中 R_v 称为校正过滤值 (Reduced filtration Value), F_w 称为过滤值, ($F_w = \frac{2 \times 10^5}{K_w}$), S_0 是粘胶粘度的函数。 R_v 也

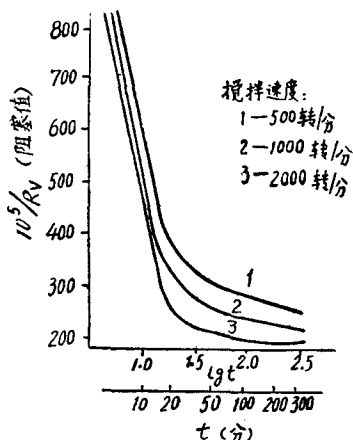


图5 粘胶溶解时搅拌速度和时间对粘胶过滤性能的影响

和粘胶溶解时的搅拌速度及时间有关 (图5), 即搅拌速度愈快, 搅拌时间愈长, 过滤性能愈好, R_v 值也愈大^[8]。

在研究过滤压力和过滤性能之间的关系时, Bergek 和 Ouchterlong也得到过滤压力愈大则阻塞常数愈小的实验结果 (表2)。最近, Matthes的报告, 提出了类同的结果^[4]。

表 2 过滤压力和阻塞常数 K_w 的关系

过滤压力 (公斤/平方厘米)	$1/P$	K_w
1.1	0.91	89
2.0	0.51	60
3.0	0.33	46
4.0	0.25	40
5.0	0.20	30

在阻塞常数 K_w 的测定过程中, 粘胶的温度最好能维持不变, 否则对测定的结果也有影响。Ellefsen^[10] 对此曾有详细的试验, 并提出了一个温度校正公式, 获得了一些有意义的结果。从表 3 可以看到, 同一粘胶, 过滤 B 的 K_w 值经过温度校正后, 就和过滤 A 的 K_w 值极为接近。过滤 A 为在过滤时间 0~360 分钟内温度保持 20°C 不变。过滤 B 为在过滤时开始温度 20.65°C, 粘度 45.1 秒; 終了温度 25.90°C, 粘度 36.9 秒。

表 3 温度校正后的阻塞常数

	过 滤 A	过 滤 B	过 滤 B (經温度校正后)
90 分	49.2	33.1	48.1
180 分	41.5	26.2	42.0
270 分	40.7	24.4	41.2
360 分			

粘胶的过滤性能不仅受测定条件的影响, 而且和粘胶的制备条件有关。例如 Samuelson 曾经报导^[11], 不同的加碱溶解方式, 对 K_w 的测定结果发生显著的影响。他采用三种

不同的浆粕，对每一种浆粕又比较了二种不同的加碱溶解方式对粘胶过滤性能的影响，发现在溶解开始时碱液浓度高一些，将有利于纤维素黄酸盐的溶解， K_w 值较低。所得数据，如表 4 所示。表中溶解方式 D 为在溶解时先加 1838 克 3% NaOH 溶液，搅拌 $2\frac{1}{2}$ 小时；再加 1838 克水，搅拌 $2\frac{1}{2}$ 小时。溶解方式 E 为在溶解时一次加 3676 克 1.5% NaOH 溶液，搅拌 5 小时。

表 4 加碱溶解方式对 K_w 值的影响

浆 粕	溶解方式	老 化 (小时)	粘 胶 粘 度 (秒)	粘胶中 NaOH%	K_w 值
I	D	43	38	5.0	87
II	E	47	31	5.0	299
IV	D	42	30	5.0	66
V	E	47	29	5.0	186
V	D	38	36	5.0	26
V	E	42	35	5.0	145

Samuelson 在另一篇文章中还提供了有趣的试验结果^[8]。当浸渍碱液的浓度改变时，所得粘胶的过滤性能即随之改变。从表 5 中所列的数据可以看到，在粘胶的组成和粘度保持一定时，过滤性能随浸渍碱液浓度的增加而迅速改善，即 K_w 值降低。但当浸渍碱液浓度继续增加， K_w 值经过一个极小值后又会上升。结果表明，使粘胶过滤性能良好的浸渍碱液浓度范围是很狭窄的。但是，Samuelson 对此现象并未提出确切的解释，只是沿用前人的试验结果，认为可能是由于在浓度低时未能生成碱纤维素 I，而碱纤维素 I 的生成是使所得粘胶具有良好过滤性能的必要条件。当浸渍碱液的浓度超过某一范围时，过滤性能又降低的原因，是被解释为

表 5 不同浸渍碱液浓度对粘胶过滤性能的影响

浆 粕	浸 渍 碱 液 浓 度 (%)	老 化 时 间 (小时)	碱纖維素組成		粘 胶 組 成		粘度 (秒)	K _w 值
			纖維素 (%)	NaOH (%)	纖維素 (%)	NaOH (%)		
冷碱精 制浆粕	14	54	30.0	12.3	7.4	5.4	38	220
	16	45	30.2	13.5	7.5	5.4	39	25
	19	37	30.3	15.9	7.4	5.4	43	1090
	24	27	30.2	19.1	7.5	5.5	40	7800
标准浆粕	14	60	29.7	12.2	7.3	5.4	38	5500
	16	50	30.3	13.5	7.3	5.5	38	280
	19	48	30.3	15.6	7.4	5.5	41	96
	22	31	30.0	17.6	7.4	5.6	40	2800
	25	24	30.0	19.6	7.4	5.4	41	9300

形成了新的碱纖維素，例如碱纖維素Ⅰ，它们和二硫化碳很难发生反应。

至于不同浆粕达到最好的过滤性能时浸渍碱液的浓度不同，其原因还须从浆粕的性质上来探索。对于这个问题，在后面将加以论述。

Treiber和Fox 等曾对粘胶制备条件和过滤性能的关系进行了详细的研究^[12~14]，得出二硫化碳的用量，黄酸化的温度、时间和真空度，过滤材料的种类等等，均对过滤性能产生较大的影响，部份结果表示于图 6 ~ 9。Herrent^[15]也报导了粘胶组成、浸渍碱液中半纖維素含量、溶解碱液中铁盐含量等对 K_w 值测定结果均有影响。例如，在溶解碱液中加入硫酸亚铁，使粘胶中带有不同的铁盐含量，或使浸渍碱液中半纖維素含量增加，粘胶的过滤性能就产生相应的变化。