

化学纤维译丛

高 强 力 纤 维

方 柏 容 主 编

上海市科学技术编

前 言

化学纤维不仅对解决人民穿着问题有重要的作用,而且由于它的优异的特性,在工业方面的重要性也在迅速增长;在这方面的用途并不是天然纤维所能完全替代的。

高强度纤维在工业上的应用十分广泛。其中制造汽车轮胎的“帘子线”(高强度粘胶纤维)是一个十分重要的品种。近年来,在改进高强度纤维的工艺制造技术和提高品质指标方面,都有了显著的成就,因而在国民经济中所起的重要作用也越来越明显。

为配合高强度纤维生产、科研和教学工作的需要,特编译出版这一专輯,以便向日益增多的化学纤维科技工作者提供一系列有参考价值的国外文献资料。

本专輯的内容主要环绕在粘胶强力纤维方面,有原料探讨、工艺理论介绍和性质研究等,在选材内容和译文质量等方面,都可能存在不少问题,敬希读者提出宝贵的批评和改进的意见。

編 者

1963 年 5 月

目 录

1. 强力粘胶纤维的某些特征	1
2. 制造强力粘胶纤维的新方法	6
3. 强力水化纤维素纤维的成型机理	13
4. 超强力轮胎纤维的成型及粘胶变性剂的作用机理	19
5. 强力粘胶纤维的成型理论	28
6. 粘胶纤维的微结构	30
7. 粘胶帘子线物理-机械性质的研究	36
8. 粘胶和尼隆-66 轮胎纤维在高温时的物理性质	41
9. 纺制强力粘胶轮胎纤维的机器	48

强力粘胶纤维的某些特征

G. Centola

在最近的四、五年中,发展了许多纺织超强力轮胎纤维的新方法。主要关键在于推迟纤维素黄酸酯的分解作用,使纤维整个截面上所有分子在抽伸中生成的定向格外均匀,特别是使晶区的尺寸改变,以便获得更薄的、可能是更长的晶区。

虽然迄今的研究工作还未得出一个法则,可以满意地解释所发生的各种现象,借以建立成型过程中变化与结果之间的关系,然而普遍认为以下的几个因素是比较有影响的:含于青粘胶内的各种盐,在凝固浴内的高浓度锌以及低浓度酸,特别是在粘胶内的特种“变性剂”或“缓冲剂”(如脂肪胺、季胺盐、聚氧烯、聚胺与聚氧乙烯间缩合物,以及二硫代氨基甲酸酯等)^[1,2]。虽然不能深究在成型及抽伸中由变性剂引起的详细现象,然而对纤维素原料的要求愈来愈高是很清楚的。事实上,为了纺织超强力轮胎纤维,使生成非常完整而均匀的结构,黄酸酯溶液本身必须没有能使纤维“结构”中断的“因子”。

十分可能,溶液的“结构”依赖于一个或几个原料纤维素的特征,这种特征对于纤维的性质有决定性的影响,所以纺丝溶液的这种结构可以近似地被称为纤维的“可纺性”。

过滤性和可纺性

多年来,人们早已知道棉子短絨是制造超强力轮胎纤维的比较好的原料,但是限于供应来源,在生产上仍不得不采用木材纤维素。一般采用品种比较优良的木材,用熟知的预水解硫酸盐法将纤维素分离出来,接着把它氯化精制及漂白。

本文所要讨论的是在分离纤维素的过程中对“可纺性”有影响的参数的变化范围,研究的目的是为了找出最好的工作条件,以及可能是最好的原料。为了这一目的,我们必须深入地研究一下决定可纺性的纤维素的特征究竟是什么。

另一个和以上类似的问题就是纤维素溶液的过滤性。对这一问题的大量研究工作结果,引起人们注意到纤维素的一些特征,这些特征对于在粘胶内存在或多或少不溶性以及膨胀着的质粒,使滤媒阻

塞有重大影响,因此研究工作就要注意到消灭这些困难。

从实用的观点来说,为了保证本研究工作,特别是测定转化为粘胶的纤维素溶液过滤性的各种方法的精密性,采用标准的样品,精确地加以控制是很有意义的,因为这样就可以在车间的化验室内制造少量的粘胶,重复地进行生产的试验。

纵然,在开始时粘胶生产者会提出反对,也就是说从化验室内所得结果的绝对值和工厂所得到的并不相符(这种反对意见在其他的工艺操作方面也可以听到),可是在实验室内对纤维素溶液过滤性的估计,容许以比较正确的形式计算各种纤维素原料,使纤维素转化为粘胶过程中其他的变数不发生影响,而在工业生产中这些变数并不是容易控制的。另一方面,它有可能用少量的纤维素进行试验,并且有可能采用一些系统的比较正确的方法,根据实验室条件改变操作,引起过滤性质的变化,如果在大量生产的情况下,这样的研究工作就不可能进行。

所谓纤维素的“可纺性”概念仍甚模糊,所进行的各种研究并未得到任何肯定的结论。对“可纺性”问题研究上的最大困难,是在实验室条件下没有适当的设备进行标准纺丝的试验;在某一意义上“可纺性”和“过滤性”有相当的关系,过滤性良好的就可以容许将各种实际上供应用的纤维素进行一系列的“可纺性”试验,再以实验所得的纤维素作为考虑计划的根据。所以可纺性这一问题的解决比纤维素的“过滤性”更为复杂而困难。

实验工作的布置

欣可(Ch. Schenker)和赫脱(M. A. Heath)^[3]认为制备超强力轮胎纤维的纤维素原料必须符合下列要求:

1. α -纤维素成分高,木粕的纯度高;
2. 半纤维素的含量极低。

但这些要求的概念也非常模糊,并不能确切地说明当纤维素一旦转化为粘胶以后所产生的所谓“可纺性”的基本特征,并且也不足以在实验的进行

中指导如何从各种植物中保証获得高純度的纖維素。

本实验的目的在于研究足以引起紡絲溶液的結構中斷的原因。我們认为所有足以引起粘胶結構不連續的原因，可能就是凝固后制成絲条时成型的障碍，是成品絲条結構产生薄弱点的原因。虽然在制备粘胶过程中，原始纖維素所含的杂质，都在浸漬及过滤中消除掉，但还有必要特別研究一下碱纖維素(在老化前后)以及在过滤后的粘胶溶液。我們考虑了下列問題：

- 1. 从纖維素全水解而来的，特別在轉化为碱纖維素以及在老化后的糖类的化学組成；
- 2. 通过滤媒而留在絲条上的不溶性物质(能引起粘胶溶液混浊的)和它們的特征；
- 3. 帶到絲条上去的低聚合度碳水化合物；
- 4. 碱纖維素的溶解度。

因为研究工作可能和纖維素的实用可紡性有关，所以采用了一系列的纖維素，根据制造高强力粘胶纖維的經驗，加以分类如下：

表 1

样品号	纖維材料	分离方法
I	棉子短絨	—
II	闊叶树	預水解硫酸盐法
III	針叶树	預水解硫酸盐法
IV	針叶树	預水解硫酸盐法
V	針叶树	亚硫酸盐法
VI	闊叶树	亚硫酸盐法
VII	闊叶树	亚硫酸盐法
VIII	葦草	亚硫酸盐法

前四种是大量地用作高强力的粘胶纖維原料，后四种則用作普通的紡織原料。

化学成份的重要性

葡萄糖以外的一切糖类(杂质糖)或多或少地能在纖維素中存在，当它們为低分子量聚合物时，究竟以物理状态和純纖維素(由純粹的葡萄糖構成的)混合在一起，还是部分地成为纖維素巨分子的一部分，則尚不知道。如果象后一种情形存在的話，則“杂质糖”就成为纖維素分子鏈构型上的不規則点。

在以上的两种情况中，杂质糖的存在可能对可紡性有害：在第一种情况中，不規則結構的聚合体分子，夹在纖維素之間，可能产生不規則性，也就是能在結構上产生薄弱点；在第二种情况下，纖維素分子

鏈的构型不規則，可能就是分子鏈本身有薄弱点的原因。

我們曾經設法想确定“杂质糖”的存在对“可紡性”的影响，依靠在紙上的色层定量測定法(根据Jayme^[4]的方法)，求出纖維素在全水解后所得溶液中包含的甲糖、木糖和阿拉伯树胶糖的百分数。从老化前及老化后的碱纖維素再生所得纖維素中比較分析的結果，这是很有意义的，因为众所周知有相当高的百分数的杂糖，只需随着浸漬碱浴中的半纖維素就能被分离出来。为了避免其中一部分杂糖，可能在将碱纖維素再生时的水洗中遺失掉，所以这一操作进行时，是将碱纖維素在真空中用醋酸蒸汽中和，而后再用乙醇把生成的醋酸鈉萃取掉。

杂糖的測定可以有相当的誤差，主要是由于在纖維素水解^[5]中的損失(根据不同的糖而不同)以及水解后溶液的反盐化中的損失。

但我們已能表明，从試料中用色层法測得的杂糖的百分数(甲糖、木糖及阿拉伯树胶糖)是相当可靠的，也就是說虽然它們的絕對值尚值得討論，但可以在各种纖維素原料和粘胶絲之間供比較之用。这一信念是建立在下列事实上的：根据一般常用的方法，多縮戊糖的測定結果和色层法所得的結果是一样的。

我們观察到下列情况：

1. 在原始纖維素材料中杂质糖的含量非常悬殊：棉子短絨內杂质糖只有痕迹；針叶树內甲糖最多(3~4%)，木糖最少(1.5~2.5%)，阿拉伯树胶糖的量也只有痕迹；闊叶树內甲糖很少(0.5~1%)，木糖較多(2.5~4%)，阿拉伯树胶糖只有痕迹，在試样II中只有0.3~0.4%。以上所說的值仅供参考。从預水解硫酸盐法的纖維素中所得的值最低，但从亚硫酸盐法纖維素中所得的值則較高。

2. 在原始纖維素原料中所含成份的差別，在用碱液浸漬的过程中几乎全部被消灭掉。棉子短絨由于杂质甚少，碱纖維素再生前后的差別也很小。

将各种纖維素进行比較，从碱纖維素再生以后，所得甲糖的变化为0.4~0.6%，木糖的变化范围为1~1.2%，阿拉伯树胶糖則不存在。

3. 在老化以后再生的纖維素組成和同一纖維素在老化以前的組成一样。

4. 将粘胶纖維加以研究，所得結果跟碱纖維素再生所得的一样：(除福的生、虎木棉外，它們全部是葡萄糖，甲糖和木糖只有极少量的痕迹) 无论是超强力輪胎纖維，一般粘胶纖維或粘胶短纖維，所含杂

質糖的情形都是差不多的，根据色层分析法所得的值：甲糖为 0.4~0.6%，木糖为 1~1.2%。

虽然所做实验的精密度还有待讨论，但已能肯定：纤维素的化学组成对于制造超强力轮胎纤维的目的并没有决定性的影响。事实上，我们也已观察到，棉子短绒和木材纤维素之间存在差别，但木材纤维素在未制成丝条以前和棉子短绒比较，在化学组成上的差别并不太大。另一方面，在制造超强力轮胎纤维时的化学行为上，阔叶树亚硫酸盐法纤维素和预水解硫酸盐法纤维素之间所表现出的差别却很大，可是在预水解硫酸盐纤维素和棉子短绒之间的差别却极小。

粘胶的混浊性

一般在制造粘胶时，特别是从阔叶树用亚硫酸盐法获得的纤维素制造粘胶时，可以观察到有混浊的现象发生，即使在过滤以后也能出现，可是从高纯度的纤维素开始，则是完全澄清的。

我们研究了桉树纤维素制成的粘胶在过滤以后所发生的混浊情形。发生混浊的不溶性物质部分，可以用离心分离法分离，用超速离心机（转速每分钟 200000 次）经过 20 分钟就可以使粘胶变成完全澄清。沉积的部分约含 0.5% 纤维素，大量的不溶性树脂、木质素、多缩戊糖和无机盐灰份，形状浑圆，尺寸为 1~4 微米。

这些小质粒非常象细小的纤维（“零”纤维），木质素化的程度很深，正象含在木材内的树脂那样，不会因蒸煮而松解。日本的研究工作者^[6]，从其他方面的试验结果得到结论，认为这些反常的纤维如果被清除以后，则粘胶混浊的现象就随之而消失。

但我们认为这些杂质由于尺寸很小，可以通过滤媒而到达纺丝头洞口前，并不是使“结构高度地不连续”的原因，特别是它们的尺寸如此之小；并且在搭配调和工段采用一些“零纤维”分离器，就可以改进粘胶的过滤性和澄清度，这是众所周知的事，对于把这样的纤维素用作一般粘胶或高强度纤维粘胶，不会发生值得重视的影响。

低聚合物的影响

纤维素内低聚合物含量可以从分子量的分散性测定上进行估计，把 D.P. <200~150 的部分作为低分子量部分，这是一种好的估计的方法。然而采

用同样的方法把几种未老化的碱纤维素再生为纤维素进行测定，则开始时发生在分布曲线上的差别就会消失；另一方面，把差别很大的许多纤维素品种，用老化方法使达到同样的内粘度后所得到的分布曲线，彼此之间十分相象，甚至是完全一样的，在这里竟不可能再找到足以区别的界线。

如果成型的纤维素是经过浸渍浴纯化，又经过老化解聚过的，根据以上的观察，可知低聚合物的不同成份，对于纤维素的“可纺性”并没有什么影响。

有两个原因可以使分散性的测定结果发生误差：（1）有一些低聚合物（留在碱纤维素内或在老化时解聚而来的），可能在再生以及将纤维素洗涤时带出去。（2）包含在纤维内的一定量（10~20%）低聚合物，在将纤维素转化为硝酸纤维素酯进行分级时，被所用的硝化剂溶解，以致逃避分析。

在我们的实验里，采用了 10% 的 NaOH 溶液，将纤维素转化为碱纤维素以及老化再生并进行萃取，所得低聚合物的百分数的误差极小，以上的两种误差都已避免。

但在以上所得的结果中并未显出各个试样之间的差别，因为在碱纤维素溶解度上的差别，都在实验所容许的范围以内。

但又必须记住，实际上溶解度之间的差别不仅是由低聚合物的百分数而引起，并且还特别和纤维素巨分子结构上的差别有关。

最近凯而（Keil）等^[7]测定了一系列的纤维素以后，发现差别的存在不仅和在氢氧化钠及锌酸钠内的溶解度有关系，并且和进入溶液内的纤维素原料的 D.P. 也有关系，得到的结论表明溶解部分的 D.P.（约在 80~270）不依赖于溶解的条件，但依赖于纤维素试样的巨分子结构。他们发现试样不仅在各组之间（天然纤维素、碱纤维素再生以及再生纤维）有很大的差别，即使在不同蒸煮和精制条件下的同样纤维素之间，也存在着很大的差别。

纤维素溶解度的重要性

在几年以前，我们已经观察到再生后的纤维素薄膜经过 18% 的 NaOH 溶液处理以后溶解度下降了很多，但在同一期间，在薄膜表面的 101 结晶平面的“特选定向度”却有增加^[8]。现在为了解释纤维素因 NaOH 而膨胀所引起的某些“不敏性”，以及在纤维素片状表面上有特选单面定向的层形结构的消失起见^[9]，我们发展了一种假说，认为这些现象是由于

纖維素巨分子构型的变化,这种变化是由一种在天然的纖維素中存在的多少有些扭歪的构型,轉到另一种浸漬后纖維素扁平的带状結構,促成小纖維間的吸聚力上升所致。

这一假說容許我們滿意地解釋从精制纖維素的研究中观察到的一系列現象,特別是解釋“不敏性”問題^[10]。

可以认为,在扁平的带状結構纖維体之間的側向引力,比較同一纖維体在扭歪状态下的要大得多,虽然,扭力的存在或多或少有些間隔而不是連貫到底的。

构成纖維的纖維体之間的側向引力的增加,根据我們的假說,是纖維素巨分子构型改变的結果(不能用 X 射綫来显示);然而,它又是随着纖維素 I 的結晶格轉化为纖維素 II 时发生的結構变化。后一种的結構变化是可以跟踪的,用 X 射綫法測定,能証实纖維精制中的不敏性以及由浸漬引起的纖維素溶解度的下降^[11,12,13],虽然浸漬也能引起纖維素結晶度的下降以及“可及性”的增加。

非常可能,在各种纖維素間的側向引力上也存在着差別,在天然纖維素和浸漬后纖維素之間的差別,可能观察不到。这些差別可能依賴于在自然状态下属于各种植物纖維巨分子的构型,也可能是由于在制备纖維素的操作过程中,纖維受到不同处理所发生的变化而引起的。因此纖維素的溶解度的測定可以用来解釋“分子建筑”的差別,但不是用其他

方法所能显示出来的。

我們进行几个月的試驗工作,測定了来源不同以及处理方法不同的纖維素在溶解度上的变化,根据杰姆 (Jayme) 方法制备的洒石酸鉄-鈉^[14],而以自己的碱性溶液溶剂力的下降为函数^[15]。我們也平行地測定了纖維素在粗汽油中研磨时晶体消失的速度^[16]。

这样所得的消晶,相当于在干态时研磨的情形^[17],但在前一方法中并没有由于氧化或局部超热所引起的阻碍情况。所得結果列入表 2。

从表中結果可以看出各种纖維素的溶解度,在极限范圍內和它們的消晶抵抗是一致的,預水解硫酸盐法的纖維素样品的抵抗較强,溶解度則較小。

这样的情况 and 棉子短絨很相象,但它本身不宜作粘胶或强力粘胶。

結 論

一、纖維素內杂质糖的存在,对纖維素的可紡性沒有决定性的影响。

二、通过滤媒的不溶性球形质的存在,也沒有决定性的影响,但能使粘胶溶液发生渾浊。

三、低聚合物的百分数却能有較大的影响,但这些必須在老化的碱纖維素中进行測定,因为在开始时存在的低分子量部分,在生成碱纖維素时大部分将被清除,其余的低分子量部分則可能在老化中

表 2

纖維素		在各种稀釋度洒石酸鉄-鈉溶液內的溶解度				002 的半高寬度(度)的衍射		
		100%	80%	60%	40%	开始 时	100000 轉后	200000 轉后
I	棉子短絨	80	67	54	40	1.50°	4.80°	12.00°
II	預水解硫酸盐法(闊叶树)	99	76	57	45	2.30°	4.00°	10.00°
III	同上(針叶树)	98	73	59	45	—	—	—
IV	同上(針叶树)	100	81	73	66	2.20°	5.40°	14.00°
V	亚硫酸盐法(針叶树)	100	100	98	95	2.30°	7.20°	15.60°
VI	同上(闊叶树)	99	93	95	67	—	—	—
VII	同上(闊叶树)	100	99	94	87	2.70°	10.00°	16.60°
VIII	葦 草	100	100	100	97	—	—	—

注① 实验結果是在 Jokro 研磨器內进行的。

注② 溶液的制备方法見参考文献^[18],含 4% 游离 NaOH。

注③ 表中所称的溶解度是指碱纖維素,因为这样的試样接近于实际情况。

产生。到目前为止仍不能从测定所得结果中引出规律来说明所发生的差别现象。

四、进行各种纤维素的相应碱纤维素溶解度的试验是最有意义的。纤维素的溶解度似乎和它的“分子建筑”情况有关。这一点可能对粘胶的结构有影响,因此对“可纺性”也有影响。

供纺丝成型的黄酸酯溶液平均含有 7~8% 纤维素,根据它的比重进行计算,在进入溶液时,就会膨胀 20 倍。这种膨胀是和纤维轴互相垂直的,假设巨分子的距离在两个方向都是均匀一致的(虽然未必见得会这样,特别在开始转化为黄酸酯时),得到的结论指出:在黄酸酯内纤维素巨分子间的距离为在结晶格中的 4.5 倍。

工业生产上的粘胶必定是平均长度为 2000~5000 Å (相当于老化后纤维素的 D. P. = 400~500),以及距离为数十个 Å (~40 Å) 的巨分子分散系。

毫无疑问,在此情况下(可以下“理想的”定义),原始的结构必须从溶液中加以记录。但这种理想的结构只有当黄酸酯的溶解十分缓慢,也就是黄酸酯的膨胀非常缓慢,直到占有了整个溶液的体积时才有可能。

事实上,当纤维素黄酸酯和溶解碱液接触时,初步进入溶液的部分是在十分稀释的状态,有可能失去开始时所记录的结构。非常可能,最初进入溶液的巨分子失去它们的线型而生成一个蹇缩的形状^[10],在粘胶的“结构”上构成“连续溶液”。

这种想法是建立在一个需要用实验证明的假设上的,可以证明为什么制造强力粘胶的纤维素材料溶解时比较困难,溶解成溶液时需要更长的时间。

值得明确一下,比较优良的、在工业生产上应用的木材纤维素(预水解硫酸盐法)是已受相当强烈的碱处理过的。这样就值得问一下,这些木材纤维素特别适用于供实际应用,它的根本原因是否是由于它们的高纯度,或者由于在碱液蒸煮中改变了巨分子建筑因而改变了溶解度?

。换句话说,值得问一下,高强度纤维纸粕的根本特点,是否在于它们的高纯度,或者高纯度并非是由于处理的结果而只是纤维体之间的吸聚力改变的结果,所以就應該表示为纸粕可纺性的决定因素?

这一想法还不能得到正确的结论,因为问题太复杂,还没有足够的材料。

参 考 文 献

- [1] D. K. Smith, Textile Res. J. 29, 32 (1959).
- [2] M. Götze, Melliand Textilber. 41, 979 (1960).
- [3] Ch. Schenker, TAPPI 42, 709 (1959).
- [4] G. Jayme, (Ist) EUCEPA Symposium, Darmstadt, 1958, p. 303.
- [5] J. F. Saeman, TAPPI 37, 336 (1954).
- [6] K. Kitao, Bull. Wood Res. Inst. 16, 43 (1956).
- [7] A. Keil, Faserforsch. und Textiltech. 12, 94 (1961).
- [8] G. Centola, Bull. A. I. O. T. C. 5, 96 (1956).
- [9] G. Centola, Melliand Textilber. 40, 769 (1959).
- [10] G. Centola, Ind. della Carta, 14, 119 (1960); Bull. A. T. I. P., 3, 210 (1961).
- [11] O. Samuelson, Svensk Papperstidn. 57, 459 (1954).
- [12] C. J. Malm, TAPPI 44, 102 (1961).
- [13] R. L. Colbran, J. T. I. 52, T63 (1961) T40.
- [14] G. Centola, lavoro in corso.
- [15] G. Jayme, Zellw. Chemiefasern 1, 27 (1956); Das Papier 11, 280 (1957); I^{se} EUCEPA Symposium, Darmstadt, 1958, p. 179.
- [16] G. Centola, lavoro in corso.
- [17] J. A. Howsmon, J. Appl. Polymer Sci. 1 313 (1959).
- [18] L. Valtassari, Paper and Timber 39, 243 (1957).
- [19] G. Centola, Chimica e Industria 36, 98 (1954).

«La Chimica e L'Industria» 第 49 卷(1961 年)第 11 期 1301~1307 頁

(方柏容譯)

制造高强力粘胶纤维的新方法

A. T. Серков, И. Н. Котомина

近年来,在改进粘胶纤维的工艺和提高品质方面有了显著的成就。目前粘胶纤维是最便宜和最容易获得的纤维;某些性质接近于合成纤维,有很多指标则已超过普通品种的棉纤维。

改进粘胶强力纤维品质的主要途径是提高这些纤维的物理-机械性能,特别是提高纤维的断裂强度和疲劳强度,这些指标对轮胎纤维(亦称帘子线)来说有很大的意义。

由于汽车运输业的大大发展,纺织材料在轮胎生产上应用的意义很大。用作帘子线的主要材料为强力粘胶纤维。在美国,粘胶帘子线在各种纤维中所占的比重为72%。粘胶帘子线和棉帘子线比较具有一系列的优点:断裂强度和延伸度较高,耐热性也较高。

由于近年来粘胶帘子线生产工艺已有重大的改进,品质也有很大提高,已能和聚酰胺纤维相竞争。

苏联人造纤维工业的任务,是要在生产上更广泛地掌握制造高强力和超强力水化纤维素纤维的新方法,以便大大地提高汽车轮胎的行驶里程。行驶里程决定于制造轮胎的主要材料,特别是粘胶帘子线的品质。帘子线的消耗率为轮胎重量的18~20%。就苏联1959年生产量而言,若汽车轮胎的行驶里程提高30~40%,则每年可以节省20~25亿卢布。现今约有30%载重汽车的轮胎是因骨架断裂而过早地崩坏^[1],这主要是因为帘子线的断裂强度和疲劳强度不够高,改进这些指标将大大提高轮胎的使用性能。例如,根据轮胎工业学院的数据,如采用断裂强度为35~36千米的帘子线(比目前生产的帘子线强度高20~25%),就能使轮胎的行驶里程提高15~17%。

新型高强力粘胶纤维

在文献中,有很多关于制造新型高强力粘胶纤维的介绍,其中应该指出的是制造BX纤维^[2]、虎木棉^[3]及超型和超-超型纤维^[5,6]的方法。对水化纤维素纤维“福的生”的制造工艺的改进^[7],已获得了很

大的成就。这种纤维是通过使三醋酸纤维素酯纤维皂化的方法获得的,它的断裂强度达到70~80千米;但这种纤维的延伸度只有6.5%,因此没有大量生产(这不属于粘胶法范围——编者注)。

制造BX纤维是将粘胶在浓硫酸浴内纺丝成型。表1中列举这种纤维的若干性质^[2]。

表1 BX纤维的性质

指 标 名 称	指 标
断裂强度(千米) { 风干状态	52.2
{ 潮湿状态	41.4
延伸度(%) { 风干状态	10
{ 潮湿状态	11
聚合度	700
膨化度(%)	75

BX纤维的制造工艺具有一系列的特点。原始的纸粕应该具有高的聚合度以及极少的低分子量的组份(α -纤维素含量不低于98%)。由于工艺过程和条件不同,在制备黄酸酯和粘胶溶液,以及在纤维成型和后处理时,纤维素就不再发生额外的降解。

用作成型的是高分子量和高粘度的纤维素黄酸酯纺丝溶液,这种溶液是在保证天然纤维素微胞结构尽可能不变的条件下制得的。用浓硫酸(66%)作为纺丝浴。

纤维的抽伸是在距喷丝头不远处借助于专门装置进行,当将很细的单纤维(公制18000支或更高)抽伸时,抽伸连续地分几步完成时所得结果最佳。当在浓硫酸纺丝浴中纺高支数的纤维时,浓硫酸以足够快的速度透入粘胶,使它立即形成半固体,以后完全被酸所浸透,生成能供高度抽伸的塑性纤维素纤维。

BX纤维制造法的重要特点是,在导盘和受丝机构之间,纤维在空气中的行程很长,也就是在空气中、在张力之下纤维通过的距离约为5米,然后又完全处于松弛状态。由于松弛的结果,纤维的内应力下降,从而获得结构均一的纤维。

虎木棉的制造工艺为立川正三所发明^[4]。在标准湿度下虎木棉的断裂强度达30千米,延伸度为

7.5%。这纤维的特点是在潮湿状态下能保持高强度(达75~80%),在水中的膨化度低以及耐摩擦的程度高。虎木棉制造工艺的特点是采用高聚合度的纤维素黄酸酯,粘胶溶液中氢氧化钠的含量较低,并在硫酸含量极低的凝固浴中纺丝成型。

最有意义的是超型和超-超型纤维。这类纤维的性质很可贵,以致在很多国家内几乎排挤了普通的粘胶帘子线。这些纤维的价格仅略高^[8]于一般的帘子线。美国杜邦公司首先生产^[9]一种叫做“超-卡尔杜拉”(supercordura)纤维,性质很好;此外也有制造类似纤维的各种专利^[9]。

此后,出现了其他制造厂关于超型和超-超型纤维研究成功和掌握了生产工艺方法的很多报导。例如,英国“Courtaulds”厂^[10]报导了关于生产台拿斯可-超70型和台拿斯可-超105型的高强力轮胎纤维的情况,纤维的断裂强度达到45~50千米。其他厂也有类似的报导^[11]。在图1和图2上表示了近年来在提高粘胶帘子线的断裂强度和疲劳强度方面所获得的成果。

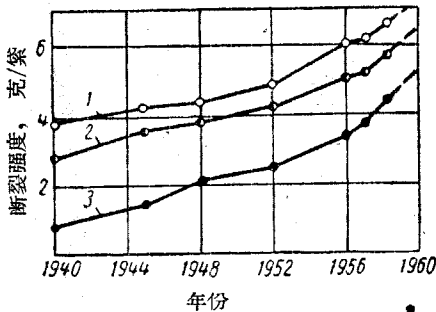


图1 粘胶帘子线断裂强度的提高
1—绝对干强度；2—调湿强度；
3—湿态强度

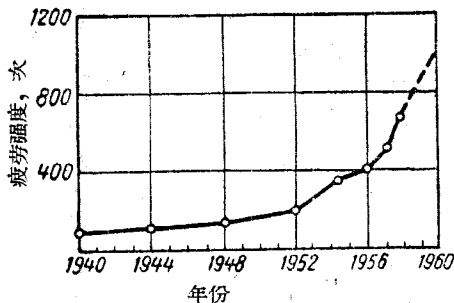


图2 粘胶帘子线疲劳强度的提高

现在,超型纤维的制造方法,不仅应用于制造轮胎纤维,并且也应用于制造一般供纺织原料用的粘胶长丝和短纤维。在棉型短纤维生产上,则已普遍

使用这种方法^[16,12]。

超型和超-超型粘胶纤维 制造工艺的特点

在酸-盐浴内成型得到的普通粘胶纤维横截面的结构不均一。这种纤维是由一个核心以及一个所谓定向皮层构成的。皮层占横截面积的40~50%,是纤维强度最高的部分。在研究超型纤维的工艺时,找到了使成品纤维的整个横截面上全部都是皮层结构的成型方法。

粘胶纤维在结构上存在不均一性,是泼雷斯通(Preston)首先发现的^[13]。有很多假设说明核心和皮层形成的机理^[14]。其中可能性最大的为摩尔海德(Morehead)和西松(Sisson)的假设^[15]。根据这二位研究工作者的意见,皮层的形成是在含有多价金属阳离子的酸-盐浴中成型时发生,可以解释为是由于黄酸酯和多价金属离子作用产生了特殊的微晶结构所致。在多价金属中应用得最广泛的是锌,它和黄酸酯作用生成较黄酸钠稳定得多的不溶性盐。因此可以认为,皮层结构仅在构成中间产物黄酸锌的区域产生,黄酸锌使巨分子相互靠近并在其间产生化学键,因而形成较紧密的结构,相邻黄酸酯巨分子的两个黄酸基团之间所生成的每一个键,都可作为产生晶粒或分子群的中心。

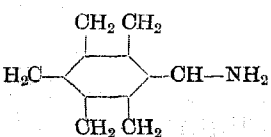
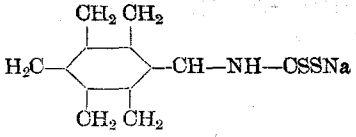
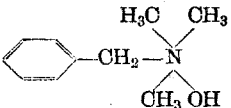
由于这样的键很多,故纤维的皮层具有特殊的微晶结构。

黄酸锌只能在一定的pH值下生成,故生成黄酸锌区域的深度,以及相应的皮层厚度,决定于试剂渗入纤维内层的速度和纤维素黄酸酯皂化的速度^[16]。借改变凝固浴和粘胶的各种参数,可以使纤维的皮层厚度增大或减小,相应地改变纤维的物理-机械性质。有资料指出^[16],当凝固浴中硫酸锌和硫酸钠的浓度提高,硫酸的浓度降低,粘胶中纤维素黄酸酯的酯化度提高(采用嫩的粘胶),以及当粘胶中纤维素和氢氧化钠浓度保持在一定范围时,皮层的厚度就会增大。

改变所有这些参数,能降低黄酸酯的分解速度,这样就能促使纤维素黄酸酯与锌离子的作用更深入到内层,并使纤维结构的均一度更高。

但仅仅改变上述的参数,仍不能保证得到全部横截面都是皮层而结构均一的超型纤维。为了要得到这样的纤维,必须在纺丝前的粘胶内以及在凝固浴内加入变性剂^[16,17]。可以用作这种变性剂的有胶

表 2 制造高强度粘胶纤维时所用的变性剂

化 合 物 种 类	宜 采 用 的 化 合 物	
	名 称	化 学 式
脂肪族胺类	环 己 胺	
二硫代氨基甲酸酯	—	
季铵碱或其盐类	羟三甲基苄铵	
分子量为 1500~4500 的聚乙二醇	—	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
氧化乙烯和氧化丙烯的共聚物	—	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_y\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
羟乙基胺	—	$\text{R}-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$
羟乙基酰胺	—	$\text{R}-\text{CON} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$
羟乙醇	—	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

类、季铵碱、二硫代氨基甲酸酯、羟乙基化合物等。表 2 中列举可以用作变性剂的最典型的化合物名称和化学式^[6]。变性剂在最初的 2~3 秒钟内使黄酸酯的分解速度大大下降，这样就有利于沿纤维的整个横截面上，均匀地生成黄酸锌^[17]。因此，在变性剂存在下制成的纤维具有类似普通粘胶纤维皮层结构的均一的结构。

在变性剂存在下成型，黄酸酯分解速度的变慢，有时解释为是由于在成型的液流表面生成了不稳定的薄膜，这薄膜选择性地让锌离子通过而阻拦了氢离子。这样的薄膜，可以按不同的方式生成：当粘胶中加入胺类时，就先和游离的二硫化碳作用而生成二硫代氨基甲酸盐：



在成型过程中二硫代氨基甲酸钠与锌离子相作用，因而生成微溶性二硫代氨基甲酸锌 $(\text{RNHCSS})_2\text{Zn}$ ，这就是阻止酸扩散的机械壁垒。

大多数变性剂都是属于阳离子活性剂和非离子

活性剂，它们在酸性介质中生成高分子阳离子。当这样的阳离子和高分子阴离子（纤维素黄酸酯）作用时，也可能在成型溶液的界面生成微溶性的不稳定化合物。这种能使凝固浴组份扩散条件改变的不稳定薄膜，也可能处在粘胶与凝固浴界面上表面活性物质的整列单分子层上面。

也有用另一种假说，解释在变性剂存在下黄酸酯分解速度变慢的现象。根据这种假说，当变性剂（如三硫代碳酸钠）和硫酸锌作用时，生成一种能在宽广的 pH 范围内溶解的络合物，这种含锌的化合物能在中和以前透入已成纤维的内部，在氢离子扩散入纤维内层以前，那里已经有足够浓的锌离子，可以在适当的 pH 值下生成黄酸锌。

表 3 中列举制造超型和超-超型粘胶纤维时工艺规范的主要参数^[6]。根据以上所述，要得到结构均一的高强度粘胶纤维，应该采用成熟度以 NaCl 值计算为 15 的嫩粘胶，在含酸量低（90 克/升以下）和含硫酸锌量高（约 115 克/升）的凝固浴内成型。此

表3 粘胶輪胎纖維的制造条件和性质

輪胎纖維 类 型	变 性 剂	凝 固 浴 組 成 (%)			粘胶成熟度 (NaCl 值)	塑化抽伸 (%)	結構 5.45/2/450/ 415 的已抽帘子綫 在調湿状态下的断 裂强度 (公 斤)	疲勞 强度 (次/分)
		ZnSO ₄	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄				
普 通 型	不 采 用	1~3	7~10	18~23	4.0~6.0	50~70	9.0~10.0	100
中 間 型	不 采 用	3~7	7~10	18~23	4.0~9.0	60~90	10.0~11.5	200
超 型	在粘胶及凝固浴中加入	4~9	7~10	18~23	6.0~15.0	80~120	11.5~13.0	300
超-超 型	在粘胶及凝固浴中加入	4~9	7~10	18~23	6.0~15.0	80~150	13.5~15.0	600
試驗性型	在粘胶及凝固浴中加入	6~10	7~9	12~18	10~15	100~200	15.0~18.0	1000

外,还需在粘胶內和凝固浴中添加变性剂。

制造高强度輪胎纖維的必要条件之一就是采用高品质的原料,对所用的紙粕有特殊的要求:它应该具备高度均一的分級組成, α -纖維素含量 应该高,灰份、树脂和其他杂质含量則应该很低。

根据这些要求,最适宜的是棉粕以及硫酸盐法的木粕。超强力輪胎纖維就是用特殊的硫酸盐法輪胎纖維紙粕 (рейкорд X) 制成的^[18]。

采用高质量紙粕的必要性已被很多实际的資料所証明。表4中列举将两种紙粕按制造超-超型輪胎纖維的规范加工所得的结果。这两种紙粕的指标列于表5。紙粕A是一般粘胶长絲和短纖維厂中广泛采用的普通亚硫酸盐法木浆;紙粕B为用硫酸盐法制得的专用帘子綫木浆。由表4可知,在其他条件相同时,采用高质量的紙粕可使纖維的强度提高10~15%,使延伸度提高8~12%。

表4 由紙粕A和B所得帘子綫的指标

指 标 名 称	紙粕A	紙 粕 B
帘子綫 (公制支数 5.45)		
在調湿状态下的断裂强度 (千米)	39.0	44~46
在調湿状态下的延伸度 (%)	13.6	14.5~15.5
在干燥状态下的断裂强度 (千米)	42.0	50~52
在干燥状态下的延伸度 (%)	9.2	11.0~12.0
結構 5.45/2/480/400 的已抽帘子綫		
在調湿状态下的强度 (公斤)	13.0	—
在調湿状态下的延伸度 (%)	20.1	—
在干燥状态下的强度 (公斤)	16.0	17.5~18.5
在干燥状态下的延伸度 (%)	13.8	15.0~16.0

目前在制造高强度纖維的方法上大都有采用低成型速度的特点^[19]。采用低速的理由之一,是因为在采用对凝固极稳定的嫩粘胶以及凝固能力低的紡絲浴 (H₂SO₄ 濃度低) 情况下,可以創造一个較温和

表5 按制造超-超型帘子綫规范加工的紙粕指标

指 标 名 称	紙 粕 A	紙 粕 B
α -纖維素含量 (%)	91.25	96.64
β -纖維素含量 (%)	4.65	1.3
γ -纖維素含量 (%)	4.06	2.0
半纖維素含量 (%)	8.74	3.24
重量膨化度	5.7	6.63
銅值	1.53	0.34
树脂含量 (%) (用醚萃取)	0.365	0.071
灰份 (%)	0.14	0.073
SiO ₂ 含量 (毫克/公斤)	86	56
Fe ₂ O ₃ 含量 (毫克/公斤)	52	22
Al ₂ O ₃ 含量 (毫克/公斤)	55	10
CaO 含量 (毫克/公斤)	970	79
黄酸酯粘度 (毫帕)	127	146
白度	90.3	93.4

的成型条件。当采用上述組成的凝固浴时,只有在較低的成型速度下才有可能从噴絲头洞孔导出連續而緩慢地凝固的粘胶液流。

在某些情况下,添加了表面活性物质 (变性剂),对成型不仅不起促进作用,反而使成型困难,使噴絲头底部的液流难以导出。这是因为这些活性剂减弱了从噴絲头洞孔中噴出的粘胶液流与凝固浴之間的粘着力。所以当粘胶通过噴絲头洞孔进入空气中时,不生成連續的液流,粘胶在噴絲头底部流开时成为不連續液滴,这时在噴絲头孔壁和粘胶之間有很大的亲和力 (粘着力),而在粘胶与空气的界面上却没有显著的相互作用。如果这时將噴絲头浸入水中 (或凝固浴中),立即可以看到液滴分成粘胶液流,这是因为在粘胶和水 (或凝固浴) 之間有粘着力的緣故。这种粘着力的大小由下式决定:

$$\omega = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1-2}$$

式中 σ_1 ——粘胶的表面張力;
 σ_2 ——水(或凝固浴)的表面張力;
 σ_{1-2} ——在粘胶-水(或凝固浴)界面上两相之
間的表面張力。

在所討論的情況下,粘着力由 $\sigma_1 + \sigma_2$ 之和決定,因为在两种可以混溶的液体間的相际表面張力(σ_{1-2})等于零。通常在粘胶中或凝固浴中添加变性剂会降低这些液体的表面張力,因而也就降底了它們之間的粘着力,这对于要求导出均匀的粘胶液流是不利的。

表 6 中列举在不同速度下(从 37 米/分开始,以成品纖維計)紡制輪胎纖維的實驗結果。所列的数据表明,在一定的規範下提高成型速度,显著地降低了帘子綫物理-机械的性质。例如,当成型速度从 37 米/分提高到 55 米/分时,結構 5.45/2/480/400 的已拈帘子綫的强度,自 13.57 公斤降低到 12.55 公斤,即大約降低 15%。

这样,当生产超型纖維时,紡絲机的生产能力比生产一般粘胶纖維大为降低。但在 ПН-300-И2 和 ПН-300-И3 型紡絲-后处理联合机上紡制輪胎纖維时,由于紡絲的位置增加,生产能力不仅可以保持不变,有时甚至可以提高。

高强力粘胶短纖維的制造

制造供帘子綫用的超型和超-超型纖維的工艺规范,也适用于制造高强力短纖維^[6,12]。

表 7 中列举德国“Glänztstoff”厂出品的高强力短纖維“杜拉弗拉克斯”的指标^[12]。这种纖維的特点是它的强度(断裂强度 36~37 千米)非但不低于,甚至能超过优质棉。其他指标如湿态强度、圈結强度、耐曲折性、在水中的膨化度等,則接近于棉花。但耐磨性质和染色能力,則大大超过了棉花。有人建議把高强力粘胶短纖維广泛地用来制造衬衫和工作服。

高强力粘胶纖維微結構的特点

超型纖維所以有优良的物理-机械性质是和这种纖維有特殊微晶結構的存在分不开的^[5,6,20]。有人这样解釋,当晶体很微小时,纖維素大分子能貫穿大量的晶体,造成在許多結構单元之間有大量的联系,相应地使纖維有較高的断裂强度。延伸度高是因为有少数无定形区存在的緣故,因此纖維在水中

表 6 在不同成型速度下所得纖維和帘子綫的物理-机械性质指标

成型速度 (米/分)	輪 胎 纖 維			結構 5.45/1/2 的已拈帘子綫		結構 5.45/1/3 的已拈帘子綫	
	公制支数	断裂强度 (千米)	延 伸 度 (%)	强 度 (公斤)	延 伸 度 (%)	强 度 (公斤)	延 伸 度 (%)
37	5.40	35.7	10.3	13.57	11.3	19.6	13.6
45	5.44	34.65	10.1	13.17	10.6	18.71	12.2
50	5.44	33.2	9.3	13.2	10.0	18.89	11.7
55	5.41	32.97	9.4	12.55	9.8	17.98	11.4

表 7 高强力粘胶短纖維“杜拉弗拉克斯”和其他纖維的性质指标比較

纖 維 类 别	断裂强度(千米)		延 伸 度(%)		圈結强度 (断裂千米)	耐磨性 (次)	双 曲 折 数 (次)	在水中的 膨化 度(%)	染料吸收值 (毫克/克)
	在調湿 状态下	在潮湿 状态下	在調湿 状态下	在潮湿 状态下					
杜拉弗拉克斯	36~37	27~29	19~23	26~29	14~16	20000	12500	63	7
普通粘胶短纖維	22~29	13~19	15~19	19~25	6~9	550	2000	95	6
中尺寸棉纖維	24~26	25~27	9~12	10~14	20	300	60000	45	5.5
长尺寸棉纖維	33~35	34~36	7~10	9~13	—	450	—	—	—

的膨化度减小,因而在潮湿状态下强度的损失降低。

结构均一的高强力粘胶纤维中存在微晶结构,可由它的巨大吸收能力及对水解的稳定性低下而得到证明^[17,21]。水蒸汽吸收值,或氢被取代成重氢的程度,决定于无定形区的大小以及在晶体表面羟基团数目,也就是决定于晶区表面的大小。马克(Mark)曾提出这种关系的数学表示式如下:

$$A = \sigma \cdot \alpha + (100 - \alpha)$$

式中 A 表示纤维素的可及度,即羟基总数中有吸收能力、能换成重氢等的羟基团数目(%); α 表示纤维素中晶体物质的百分数; σ 表示晶体表面的羟基团数目(%)对晶区羟基总数的百分数。

可及度(A)与水蒸汽的吸收值成正比,在结晶度相同时($\alpha = \text{常数}$),可及度的改变仅决定于位于晶体表面的羟基团数目(σ 值),即最后决定于晶体的大小。这样,采用较简单的实验方法,可以测定晶区的大小。表8中列举了泰勒(Tyler)和乌定(Wooding)关于各种纤维晶区大小的数据。计算时采用了上述公式,可及度和结晶度相应地根据水蒸汽吸收值和纤维的密度来决定。表上所列数据显示出,超型和超-超型纤维具有最微细的晶体。上述鉴定晶体大小的方法,只能在横截面方向测定。

在晶区的长度方面,超型纤维也是最短。赫斯(Hess)的电子显微镜试验数据^[23]可以证明这种假说。他指出,超强力轮胎纤维微胞的周期最短,可能在结构形成过程中,凝固时整列和不整列区两相之间的频率,在该情况下不仅决定于大分子链节的热运动^[24],而且也决定于由于纤维素黄酸酯与锌盐作用而生成的横向化学键的数目。这些键的生成可以中断晶体在分子长度方向的正常增长,决定了无定

形区生成的开始。相应地纤维中每一无定形区和晶区的长度将大为缩短。

高强力粘胶纤维生产的前途

在大大地提高粘胶帘子线强度的同时,成本亦稍稍有了提高(约提高10%)。在美国,由断裂强度为40千米的粘胶纤维制成的帘子线的成本,比聚酰胺帘子线便宜一半^[20]。从这些事实可能得出结论,就是:进一步扩大使用高强力粘胶纤维作为轮胎帘子线是很有前途的。尽管聚酰胺帘子线的强度较高,但是以单位强度的成本来计算时,则粘胶帘子线的成本比聚酰胺帘子线仍便宜约20%。

和聚酰胺帘子线相比较,粘胶帘子线在物理-化学性质和物理-机械性质上有某些突出的优点。例如,在已知的纺织材料中,在使用温度很高的情况下,以粘胶纤维的强度损失为最小(图3)。

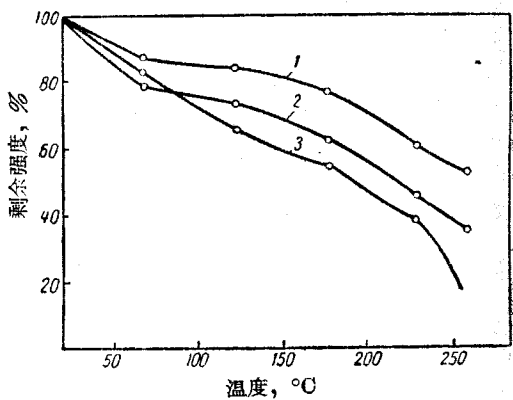


图3 在高温下剩余强度的百分数
1—粘胶帘子线; 2—棉帘子线; 3—尼隆帘子线

表8 几种水化纤维素纤维的可及度、结晶度和晶体大小

纤维类别	在65%相对湿度和25°C下的水蒸汽吸收值(%)	纤维素的可及度(%)	纤维的密度(克/厘米 ³)	纤维素的结晶度(%)	晶体的大小(晶体横截面上葡萄糖残基的数目)
福的生(Fortisan)	9.05	55.5	—	49	1760
杜拉非尔	11.5	70.6	1.513	46	45
台拿斯可(普通粘胶帘子线)	12.9	79.1	1.509	42.9	15
台拿斯可-超70型(超型帘子线, 37断裂千米)	14.4	88.3	1.496	32.5	6
台拿斯可-超105型(超-超型帘子线, 45断裂千米)	14.1	86.4	1.508	41.5	4
超强力帘子线	13.3	81.5	1.502	37.3	14
在硫酸铵浴中成型所得的纤维	11.95	73.2	1.518	49.0	23
普通纺织用粘胶丝	12.5	76.6	1.512	45.2	18

聚酰胺纖維因有較大的剩余延伸，所以使輪胎的尺寸变大，使保护层裂开并使它过早地损坏。表9中所列举的数据表示在采用聚酰胺和高强力粘胶两种帘子綫的情况下，保护层的损坏与汽車行駛里程之間的关系。大約在行駛 40000 公里以后，用粘

胶帘子綫的輪胎保护层的厚度，比用聚酰胺帘子綫的輪胎厚一倍。

外推到保护层的最小可能厚度 (0.08 毫米) 时，显出，用粘胶帘子綫的外胎，其行駛里程可以比用聚酰胺帘子綫的外胎多 37%。

表9 采用粘胶帘子綫和聚酰胺帘子綫时保护层的磨損情况

汽車行駛里程 (公里)	保护层厚度 (毫米)	
	用粘胶帘子綫(結構 7.2/2/550/470, 强度 12.2 公斤, 延伸度 10.2%) 的外胎	用尼隆帘子綫(結構 10.6/2/470/470, 强度 13.3 公斤, 延伸度 20.7%) 的外胎
0	12	12
6840	10.5	9.5
18320	10.0	9.0
19880	8.5	7.5
25920	7.5	6.0
32800	5.5	3.5
38160	5.0	2.5

参考文献

- [1] П. Ф. Баденков, Кауч. и рез., № 3, 1 (1957).
- [2] N. Drish, L. Soep, Text. Res. J., 23, 518 (1953).
- [3] S. Tachikawa, Rayon a. Synthetic Text., 32, 32 (1951).
- [4] S. Tachikawa, ibid. 32, № 3, 31, 43, 68 (1951).
- [5] British Rayon a. Silk J. 30, 78 (1953); Mod. Text., 34, 31, 41 (1953).
- [6] D. K. Smith, Text. Res J. 29, 32 (1959).
- [7] Canad. Text. J., 72, 53 (1955); Silk a. Rayon, 29, 1305 (1955).
- [8] British Rayon a. Silk J., 30, 78 (1953); R. C. Shock, Mod. Text., 37, 32, 65, 67 (1956).
- [9] Пат. США 2535044, 2535045, 2536014.
- [10] J. Hearle, Silk a. Rayon, 30, 847 (1958); Canad. Text. J., 74, 42 (1957); Text. Manufact., 82, 294 (1956); N. S. Wooding, ibid., 83, 62 (1957).
- [11] Text. Week, 57, 969 (1957); 57, 1046 (1957); Text. Mercury a. Argys., 87, 279 (1957).
- [12] W. Bandel, Rayon, Zellw. u. andere Chemiefasern, 8, 355 (1958); J. Hearle, Silk a. Rayon, 30, 847 (1958).
- [13] J. M. Preston, J. Soc. Chem. Ind., 50, 199 (1931).
- [14] К. Гетце, Производство вискозного волокна, Гизлегпром, 1958, стр. 267.
- [15] F. F. Morehead, W. A. Sisson, Text. Res. J., 15, 443 (1945); Silk a. Rayon, 22, 552 (1948).
- [16] З. А. Роговин, Основы химии и технологии производства химических волокон, Гизлегпром, 1957, стр. 364, И. Н. Котомина, Н. Н. Федорова, А. Т. Серков, Вестн. Техн. и эконом. информ., № 7, (12), 26 (1958).
- [17] А. Т. Серков, А. А. Конкин, И. Н. Котомина, Хим. Волокна, 1, 15 (1959).
- [18] Text. Week., 52, 1916 (1953) Mod. Text., 34, 31 (1953).
- [19] A. Bretz, Das Papier, 6, 368 (1952).
- [20] Papers presented at the technical Symposium on rayon tire yarn progress, Akron, Ohio, 1958.
- [21] D. N. Tyler, N. S. Wooding, J. Soc. Dyers a. Colour., 74, 283 (1958).
- [22] V. J. Frilette, J. Handle, H. Mark, J. Am. Chem. Soc., 70, 1107 (1948).
- [23] K. Hess, H. Mahl, E. Gutter, Koll. Z., 155, 1. (1957).
- [24] В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, ДАН СССР, 122, 97 (1958).

«Журнал всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева» 1959 年第 6 期 730~737 頁

(董紀震譯)

高強力水化纖維素纖維的成型机理

H. Klare, A. Gröbe*

大約在 15 年以前赫爾曼等^[1]已經提出水化纖維素纖維成型机理的基本概念，隨着紡制超強力粘膠輪胎纖維和高強力短纖維的新工藝的出現，又重新產生了有關水化纖維素纖維的成型机理問題。由考克斯^[2]首先提出使用變性劑是紡制超強力輪胎纖維工藝上的特征之一，所以對變性劑進行研究就具有特殊的意義。

最近幾年來，我們進行了粘膠纖維成型机理的研究，並且首先研究了粘膠纖維成型過程的鑑定方法^[3]，建立了可以用顯微鏡直接觀察粘膠單纖維成型過程的模型紡絲設備。由於在粘膠中加入了指示劑，便能根據指示劑顏色的變化，在不致破壞成型過程的情況下，來觀察凝固浴中氫離子向纖維內部的滲透過程，同時用照相機拍下每一個需要的點子^[4]。此外，為了測定纖維素黃酸酯的含量 (γ) 和纖維素黃酸鋅中鋅的含量，可用特殊的裝置在任何需要的地方取樣。

高強力粘膠纖維成型的机理，可以用凝固浴中各組份向正在成型的纖維內部擴散速度的變化來說明。在凝固浴中硫酸濃度較低，而硫酸鋅濃度較高時，很明顯，粘膠和凝固浴中變性劑的存在對凝固浴中各組份的擴散速度起着決定性的作用。

在有變性劑存在的情況下，粘膠纖維成型時凝固浴中氫離子向纖維內部擴散速度減慢的現象，可能是由於變性劑、粘膠副產物和鋅離子之間的相互作用所引起。至於變性劑的作用机理到現在為止還不十分清楚。變性劑的減慢作用已經通過十分正確的測定“所謂 D 值”肯定下來了，也就是說測定了凝固浴中氫離子滲入整個纖維斷面時的浸長值，這一方法比用考克斯的測定方法更為準確。同時，還可以正確地肯定變性劑的阻滯作用與其結構之間的依賴關係。

近年來，出現了一系列有趣的文獻，其作者就是（按歷史上的順序）：思米茲^[5]、米其爾^[6]等，賽爾考夫^[9]等，萊維和包羅夫^[7]，蓋茲、黑格爾和西生^[10]。在這些文獻中闡述了變性劑作用机理的一些主要問

題，正象西生所說的，所有作者一致認為到現在為止，還沒有得到十分令人滿意的有關變性劑作用机理的理論。多數作者提出了具有碱性的變性劑，以及關於在變性劑、鋅離子、粘膠副產物及纖維素黃酸酯的作用下形成具有選擇性的薄膜的假設。

按照上述作者們的意見，這種薄膜（它很快地在噴絲頭洞孔射出的粘膠液流表面生成）的選擇作用是在於它阻滯了氫離子向纖維內部的滲透，但並不妨礙凝固浴中鋅離子的滲透。因此鋅離子很快地進入了纖維的內部，這時還沒有分解的纖維素黃酸鈉，就轉化為穩定的纖維素黃酸鋅。高強力粘膠纖維所具有的“皮層結構”和許多整列的小區域的形成，可以用這種選擇性擴散作用和纖維素黃酸鋅中間物的生成來解釋。

為了鑑定這一假設，我們利用了上述方法對以下兩個基本問題進行研究。

1. 是否如理論所述生成起選擇作用的薄膜？採用適當的方法是否有可能將它分離？

2. 在薄膜內部由於鋅離子的透入有多少纖維素黃酸鈉轉化為纖維素黃酸鋅？

被研究的纖維用下列條件成型：粘膠中加或不加變性劑；用不含硫酸鋅（100 克/升）或者含有硫酸鋅的，濃度相同（75 克/升）和比重大致相同的硫酸作為凝固浴（用改變硫酸鈉的含量來達到）進行紡制；用環己胺、聚胺類和聚乙二醇作為變性劑。

纖維在中和點上取樣，中和點是用顯微攝影記錄的，它適當地顯示纖維內部介質 pH 值從 6.8~5.2 的變化（根據溴甲酚紫指示劑顏色的轉變）。取樣時，可利用緩沖溶液抑止纖維上所帶凝固浴引起的纖維素黃酸酯的進一步分解。在 D 點取樣的纖維，用水處理的結果列於表 1。

根據表 1 所列數據，可對試樣 1~3 作下列的評述：

1. 不加變性劑的粘膠在不含硫酸鋅的凝固浴中成型，纖維溶於水中，僅留下極微小的殘渣，即勉強可以看到的“皮層”。與所選條件相對應，纖維

* H. Klare, A. Gröbe, Zeitschr. für die Erzeugung von Holzstoff und andere, Dtsch. Akad. der Wiss., Berlin, 14 Jahrgang, Heft 10a, Okt. (1960).

表1 在中和点 (D) 上所取下的粘胶纤维在水中的溶解性

试样编号	粘 胶	凝 固 浴	在 水 中 的 溶 解 性	“皮 层” 的 存 在
1	不加变性剂	没有 Zn^{++}	立即溶解(黄酸钠冻胶)	十分微小(在显微镜下看不到)
2	不加变性剂	Zn^{++} (硫酸锌 100 克/升)	剧烈地膨化,实际上不溶解(黄酸锌冻胶)	厚的
3	加变性剂	同 上	剧烈地膨化,纤维内部很快地溶解(不存在黄酸锌冻胶)	薄的,在溶解时裂开(在显微镜下可以看到)

是由水溶性的纤维素黄酸钠所组成的。

2. 不加变性剂的粘胶在含有高浓度的硫酸锌浴中成型,纤维在水中剧烈地膨化,但实际上不溶解,一部分纤维素黄酸钠转化为非水溶性的纤维素黄酸锌。

3. 加变性剂的粘胶在硫酸锌含量高的凝固浴中成型,纤维也在水中剧烈地膨化,并立即裂开,其内芯的极大部分进入溶液。在显微镜下,可以清楚地看到残留着薄的“皮层”。

2 号和 3 号试样的溶解过程示于图 1 和图 2。

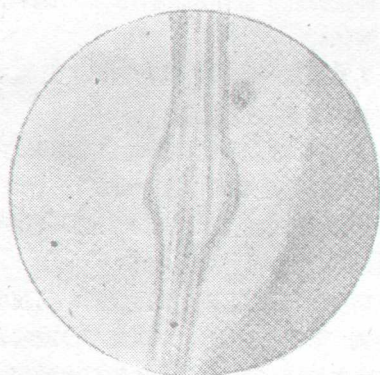


图1 不加变性剂的粘胶在含有锌离子的凝固浴中成型,纤维在完全中和点(D)取样后浸入水中的情况

用加变性剂的粘胶所纺制的纤维的行为,有些出于我们意料之外。从实验数据可以看到,在中和点上(对几种碱性的变性剂而言, D 点离喷丝头洞孔 500~600 毫米)纤维的内部没有生成非水溶性的纤维素黄酸锌。当使用环己胺、聚胺类和聚乙二醇作为变性剂时所获得的数据,与生成促进锌离子扩散的选择性薄膜的假设是矛盾的。

由加变性剂的粘胶(含聚胺类 1 克/升)纺制的纤维,在离喷丝头更远的地方(约 1400 毫米)取样时出现了相同的现象:纤维在水中膨化,“皮层”破裂,纤维的内芯部分进入溶液。由此可见,在变性剂存



图2 加变性剂的粘胶在含有锌离子的凝固浴中成型,纤维在完全中和点(D)取样后浸入水中的情况

在下,在纤维的内部不生成纤维素黄酸锌,因为它在水中不溶解。所得结果如图 3 所示。在使用环己胺 2 克/升和聚乙二醇 1.3 克/升作变性剂时得到了同样的结果。

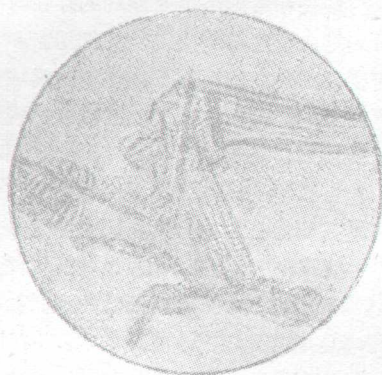


图3 加变性剂的粘胶在含有锌离子的凝固浴中成型,纤维在浸长 1400 毫米处取样后浸入水中的情况

将从凝固浴中取样的纤维作正确的分析研究,也证实了这些结论。我们测定了纤维素黄酸酯的含量(γ)以及在小心洗涤后纤维中锌的含量*,亦即纤

* 可能此时残留着极少量的 $ZnOSe_3$ 和 ZnS , 但是这不影响列于表 2 和表 3 中的结果。