

高分子化合物軟片 制造工艺学

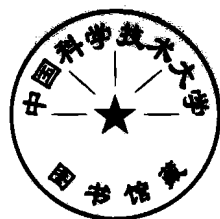
E. K. 鮑德葛罗杰茨基 著



国防工業出版社

高分子化合物軟片 制造工艺学

E.K. 鮑德葛罗杰茨基 著
李祐新 馬永利 譯



國防工業出版社

本書主要闡述由天然與人造高分子化合物製成軟片的製造工藝學。全書共分六章，第一章敘述原料、溶劑等的種類與性質，第二章說明軟片的分類及其特性，第三、四、五章敘述各種軟片的製造及再加工方法，第六章說明軟片的試驗和生產監督。

本書可作為有關專業學校和工廠中教師、學生、生產工長、工程技術人員及科學研究人員的參考資料。

Е. К. Подгородецкий
кандидат технических наук
ТЕХНОЛОГИЯ
ПРОИЗВОДСТВА
ПЛЕНОК
ИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ
Министерство Культуры СССР—Главиздат
Государственное Издательство
“Искусство”
Москва 1953

本書系根據蘇聯藝術出版社
一九五三年俄文版譯出

高分子化合物軟片製造工藝學

〔蘇〕鮑德葛羅杰茨基 著
李祐新 馬永利 譯

國防工業出版社 出版

北京市書刊出版業營業許可證出字第074號
北京新中印刷廠印刷 新華書店發行

850×1168 1/32 • 4³/4 印張 • 124,300字

一九五八年四月第一版

一九五八年四月北京第一次印刷

印數：1—1,200冊

定價：(10)0.90元

序

天然与人造高分子化合物或高聚合物化学与工艺学的蓬勃发展为其在各种技术部門中的广泛应用开创了愈来愈大的可能性。

深刻的研究现在已知的高分子化合物化学与制造工艺学，为大量制造各种性質不同的制品，并使其性質符合其应用条件創造了前提。

用天然与人造高分子化合物制成的工业軟片在国民經济中具有重要的价值。这种軟片的需求量逐年都在增长。电影事业与空中摄影术的发展是与透明軟片制造工艺学的发展密切联系着的；摄影方面最近也已几乎全部采用軟片作为感光层的底片。

此外，高聚合物軟片还具有广泛的用途：在电力工业方面用作电絕緣材料；用于制造不碎玻璃和用作品防潮、防酸、防鹼及防其他化学葯品作用的包装材料。

軟片具有重大的价值，可用作漆层，以保护物件使不受大气条件及各种化学葯品对它的作用，又使所制物品具有一定的性能。

对于天然与人造高分子化合物軟片的质量和品种的要求逐年都在提高。根据苏联发展电影事业的新五年計划規定，1956年前要把全部农村地区的电影放映站及数达200座电影院中的35公厘电影放映机更換为窄影片放映机。这样就需要生产大量16公厘的優質安全窄影片（正片），因而也就需要制造大量机械性能优良的不燃性透明軟片。其他技术部門的发展也需要有大量的各种特种軟片。

在头两个五年計划期間建立起来的苏联軟片工业，已經远远超过了各厂最初的设计能力，能够出产質量优良种类繁多的各种軟片。生产經驗为許多工艺过程的合理化創造了条件。但是，我国迅速向前发展的科学和技术在工业面前提出了日新月异的要求。适于制造各种軟片的高分子化合物的品种显著增多。科学技

术工作者的任务就是要迅速掌握这些新化合物的合理的工艺过程，和制造出新的价廉物美的軟片来，以满足社会主义对它所提出的各种各样的要求。

写作这本书的目的是为了能促进上述任务的完成，并打算作为制造电影軟片基片以及在性質相近的国民經济部門的广大生产工长、工程技术人员和科学工作人员的一本参考書。

目 录

序

第一章 制造透明软片的原料

第一节 主要制片材料	1
天然高分子化合物——纖維素酯概論	1
胶棉制造工艺	8
乙酰纖維素制造工艺	18
高級脂肪酸纖維素酯	22
纖維素醚	23
合成高分子化合物	26
第二节 溶剂	32
第三节 增塑剂	41
第四节 安定剂	47

第二章 高分子化合物软片及其分类与工业应用

第一节 软片制造概論与制造方法	52
第二节 作照象材料底片用的软片的特性	54
第三节 供其他技术目的用的软片的特性	59

第三章 用溶液制造软片

第一节 制软片用高聚合物溶液的制造	63
編制高聚合物溶液配方的原則	63
制造溶液的工艺过程	69
清除溶液中的机械杂质	75
清除溶液中的气泡	80
第二节 软片的流涎	85
利用蒸发揮发性溶剂法由溶液制造软片的过程	85
软片流涎的工艺过程	87
第三节 流涎机在流涎软片前的准备	100
一般措施	100

明胶鏡面层	102
乙酰纖維素鏡面层	103
第四节 挥发性溶剂的回收	106

第四章 軟片的其他制造方法

第一节 用高聚合物熔化物制造軟片	111
第二节 珩光法制造軟片	112
第三节 溶液凝聚法制造軟片	113

第五章 軟片在工业应用时的再加工

第一节 概論	116
第二节 軟片涂漆	125
第三节 軟片涂胶粘层	128

第六章 軟片的試驗和生产监督

参考文献	145
------------	-----

第一章 制造透明軟片的原料

第一节 主要制片材料

天然高分子化合物——纖維素酯概論

制造电影軟片基片的主要原料是纖維素酯。纖維素酯是纖維素与适当的酸的反应生成物。

使纖維素酯化以制造纖維素酯的方法主要有以下几种:

1. 用酸直接作用于纖維素。在工业上制造纖維素硝酸酯——硝化纖維素时使用这种方法。

2. 用酸酐作用于纖維素。主要在制造纖維素醋酸酯——乙酰纖維素时采用这种方法。

3. 用酰氯作用于纖維素。制造其他有机酸（丁酸、丙酸等）的纖維素酯时常常采用这种方法。

纖維素是一种多糖，在其每一个 $C_6H_{10}O_5$ 单基物上有三个羟基，纖維素酯的制造可以看作是纖維素与适当的酸的酯化反应，在理論上根据被取代的羟基数目的不同可以制得纖維素的一酯、二酯与三酯。但是，实际上純态的这些化合物都不能制得，得到的总是取代数目不同的各种酯的混合物。这是因为在纖維素的結構中，葡萄糖基 $C_6H_{10}O_5$ 是纖維素的基本成分，它們彼此借氧桥連結为长短不一的长鏈，鏈与鏈又借羟基的剩余化合价連接为一些单独的复杂分子。因此，每一个单独的鏈在酯化过程中由于其在纖維上的位置的不同，依次受到酸的作用。这样制得的纖維素酯总是不同程度的異質生成物，即不同长度的纖維素分子鏈中葡萄糖基酯化度不同的混合物。

纖維素酯的化学不均匀性和物理異質性（多分散性），可以在分餾溶液时用从纖維素酯中逐一提取各种餾份的方法，或用由纖維素酯溶液中分級沉淀个别部分的方法得到証明。

利用对該纖維素酯具有不同溶解作用的各种比例的混合溶剂可以制得許多种这种酯的溶解份，其性質、分子量与化学成分都很不相同。往纖維酯溶液中逐漸加入非溶剂（使溶液稀釋），以使纖維素酯由其溶液中分級沉淀出来，也可以获得同样的結果。

纖維素酯異質性的程度决定于酯化条件。因此，反应液往纖維内部扩散的速度和酯化反应速度之間的关系有很大的意义。扩散速度越比反应速度大，得到的纖維素酯就越均匀。若是反应速度大于扩散速度，則由于鏈在纖維中位置的不同，反应液对每个鏈的作用時間不同，酯化过程进行的就会不均匀。在这种条件下制得的纖維素酯可能十分不均匀，即使平均酯化度相同的不同批可能具有完全不同的性質（溶解度，粘度等）。图1是具有相同含氮量的不同批（1-8）胶棉在甲醇乙醇混合溶剂中溶解度曲綫（根据卡茲洛夫与作者的

数据作）。

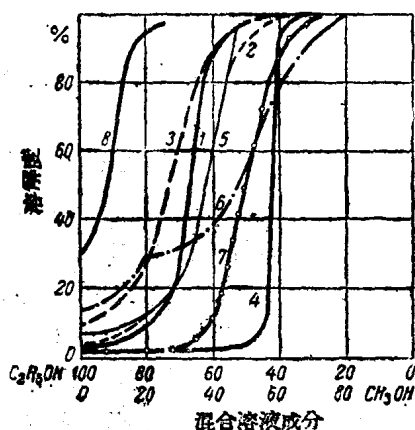


图1 不同批(1-8)胶棉在甲醇乙醇混合溶剂中的溶解度

先用各种化学试剂处理纖維素能够增加其反应能力。例如，纖維素用酸預先处理后酯化反应就显著加速。但是，这种处理纖維素的方法能够引起纖維表面上的鏈断裂，因而使溶液的粘度显著下降，用它制成的軟片的机械性能降低。用苛性鈉溶液处理过的絲光化纖維素具有較高的反应能力。

纖維素的纖維結構，纖維素在反应液中的膨潤度以及許多現在还未充分研究的因素都能够影响纖維素的酯化反应。因此，在生产条件下制造纖維素酯时，縱然严格控制工艺过程保持不变，个别批的性質仍然总是要在一定的範圍內发生变化。

纖維素酯适用于那一工业部門首先由它的性質来决定。表

明纖維素酯性質的主要指标是它的酯化度与粘度。

纖維素酯在某种溶剂中的溶解度虽然首先决定于进入纖維素分子中的酸基，但是，酯化度对于溶解度具有重要的作用。通常低酯化度的纖維素酯于常温下能够溶解于該种高酯化度纖維素酯不能溶解的溶剂中。纖維素酯鏈的大小，即聚合度，也同样影响溶解过程。

纖維素酯的粘度是决定高聚合物的質量及其在工业方面能否适用的极重要的一项指标。粘度首先說明高聚合物的聚合度，所以，它和用該种高聚合物制成的絲与軟片的机械性能有关。

通常随着粘度的增高，軟片的机械性能也提高。但是，并不是在任何时候使用高粘度纖維素酯在工艺上都是正确的。因此，每个工业部門都是根据本企业工艺过程的条件，考虑到所制产品的經濟指标和質量指标，給使用的纖維素酯确定一个最合适的粘度范围。

纖維素酯的粘度是聚合度的函数，决定于纖維素原料的質量 and 酯化条件。酯化条件相同时，一般纖維素原料的粘度越高，得到的纖維素酯的粘度也越高。因此，在生产中制造低粘度纖維素酯时采用預处理原料的方法。通过这种預处理，纖維素分子产生一些破坏作用，因而使粘度降低。

在纖維素酯化过程中也能使所制酯的粘度降低。在剧烈的酯化条件下（温度高，時間长）鏈状分子发生强烈的破坏作用，因而使所制产品的粘度降低。但是，这种降低纖維素酯粘度的方法能使制成的軟片的机械性能急剧降低。

高聚合物溶液的粘度能因各种因素而发生显著的变化。溶剂的性質对溶液的粘度有重要的影响。高聚合物濃度相同时，不同的溶剂能使溶液具有不同的相对粘度（与溶剂的粘度相比），这与各种溶剂对該类高聚合物的溶解能力有关。使用各种不同混合溶剂时，粘度可以往某一方向变化，通常有一个最合适的混合比例，能使产生的粘度最低。

往纖維素酯溶液中加入非溶剂，开始时常常能使溶液的粘度

稍稍降低；但非溶剂加到一定数量时，粘度达到一定的最低值，然后又重新上升。

高聚合物溶液的粘度随着浓度的改变，可以变化很大，但很明显，它还决定于许多其他因素，其中每一种因素都给与所得溶液的粘度以特有的影响。纖維素酯鏈状分子的大小、微粒大小及酯化度的不均匀程度、灰分、溶剂的性质以及纖維素酯分子溶合时的締合度——这一切因素都会在浓度改变时给与纖維素酯溶液粘度的改变以各种影响。因此，在研究粘度时应该考虑到所有这一切因素。

施坦伍金盖尔（6）发现，当长鏈分子高聚合物的稀溶液浓度（不大于0.25%）相同时，若分子长度相同，则比粘度的增长与鏈的长度成正比。他用下式表示这种关系：

$$\frac{\eta_{比}}{C} = K_m \cdot M,$$

式中 $\eta_{比}$ ——比粘度；

C ——浓度；

K_m ——試驗每种高聚合物所得的常数；

M ——分子量。

知道某种高聚合物的常数和把浓度（克分子/升）换算为以高聚合物的基本分子（鏈节）計，根据比粘度用下式可以求出高聚合物的聚合度 P ：

$$P = \frac{\eta_{比}}{C \cdot K_m}.$$

有些纖維素酯溶液在贮存中本身的粘度发生变化，在某些情况下，这种变化的趋向是粘度降低；在另外一些情况下，則是粘度升高而成为胶体。关于陈化过程中溶液粘度的这种变化，罗果文与約飞（1）認為是由于纖維素酯在受各种因素的影响下，鏈的有限旋轉强度发生变化，以致引起鏈的形状发生变化。但是，在许多情况下纖維素酯溶液在贮存过程中并无粘度变化的现象。由此可见，粘度的变化应该是由于在纖維素酯中含有各种杂质而

引起的。

温度变化时，高聚合物溶液的粘度也发生改变：温度越高，溶液的粘度越低。施坦伍金盖尔（6）认为当温度由 20° 升高到 60° 时，很稀的三乙酸纤维素酯溶液比粘度的降低几乎是一致的。溶液浓度增高时温度对于粘度的影响增大，而且在温度变化时，粘度变化的程度既决定于纤维素酯的性质，也决定于溶剂的性质；从图 2 与图 3 中可以看出浓度不同时，变化也不相同。

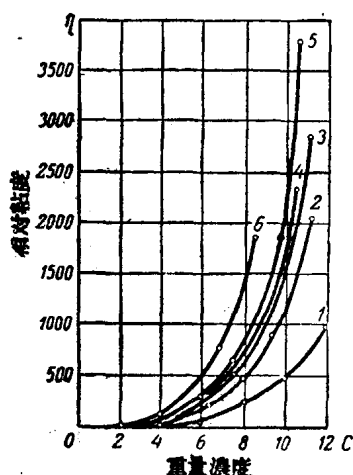


图 2 各种溶剂的乙酰纤维素溶液粘度与浓度的关系

1—丙酮；2—苯胺；3—乳酸乙酯；
4—醋酸酐；5—甲基乙二醇乙酸酯；
6—二氯醋酸。

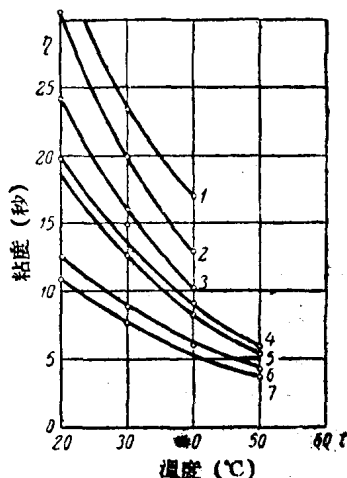


图 3 各种混合溶剂的硝化纤维素溶液粘度与温度的关系

1—甲醇-醋酸乙酯 (50:50)；2—乙醇-二乙酯 (45:55)；3—甲醇-二乙酯 (50:50)；4—乙醇-醋酸乙酯 (50:50)；5—甲醇-丙酮 (75:25)；6—甲醇-丙酮 (50:50)；7—甲醇-丙酮 (25:75)。

浓纤维素酯溶液粘度发生改变时，溶液性质就会和由纤维素酯性质决定的标准液体性质不同。例如，由压力决定的纤维素酯溶液在毛细管中的流速或一定直径的钢球在纤维素酯溶液中的沉降速度，用图线表示时不成直线，而标准液体则一般都是成直线的。

高聚合物溶液性質与标准溶液性質的这种不同，說明在其溶液中有彈力存在，彈力或称作結構粘度，它以巨大的鏈狀分子之間的相互作用为条件。結構粘度值决定于纖維素酯的性質，决定于原料的質量、酯化条件，并且它对于微粒間相互作用力最大的高濃度纖維素酯溶液具有特殊的意义。

測定高分子化合物的粘度有許多不同的方法。最簡單和通用的是測定一定体积溶液在毛細管中流速的方法和測定一定重量和直徑的鋼球在溶液中的沉降速度的方法。

第一种方法一般是用于低濃度溶液和稀釋溶液，第二种方法是用于高濃度溶液。使用的粘度計应具有一定的常数（毛細管直徑或圓筒內徑，球的直徑与重量等），因为这对所得結果有很大影响。在測定粘度时还須保持条件（溶液温度等）不变。

制造纖維素酯可以使用各种纖維素。大家都知道纖維素是植物組織內細胞壁的主要成分，它与或多或少的雜質共同存在于各种干燥的植物体内。例如，棉花中含純纖維素达90%，木材中含纖維素达60%。

制造纖維素酯主要是采用各种棉料。因为原棉主要是紡織工业需用的一种价值昂貴的材料，所以制造纖維素都是使用紡織工业中的廢料，例如紗头或軋完长纖維后棉籽上剩下的比較短的棉纖維（短花）。

木纖維素中一般含有各种有机物雜質，例如木質、多縮戊糖、多縮己糖。这些雜質影响所制纖維素酯的質量，用它制成的軟片性能降低。所以木纖維素須先經充分精制，把雜質除掉，使不溶于17.5%的NaOH溶液的純纖維素含量提高到最高量。

評價纖維素的質量时一般測定其下列指标： α -纖維素含量，銅值，多縮戊糖与木素含量，粘度。灰分与树脂含量的意义較低，但其含量也应在一定的範圍內，因为在纖維素中其含量很高时，用它制成的纖維素酯的溶液会混浊。

α -纖維素的含量說明纖維素本身的提純程度，是決定酯化过程中纖維素酯百分得率的条件。 α -纖維素含量越低，纖維素酯的

得率就越低，因为碱溶性的半纖維素一部分溶于酸中，一部分生成低分子酯化生成物。一般含87~90% α -纖維素的纖維素酯化时就能获得正常得率，只有几种纖維素酯要求有更高的 α -纖維素百分含量。

銅值說明纖維素在其加工过程中葡萄（糖）甙的氧桥破断的程度。纖維素銅值越高，它裂解的就越厉害，对制造優質品种的纖維素酯就越不适用。

纖維素中多縮戊糖和木素的含量应为最少量，因为含有这些物質时会使所制纖維素酯的質量降低，使其溶解度降低，使溶液与軟片带色。

在銅鉍溶液中的粘度說明纖維素在精制和漂白过程中破坏的程度。纖維素銅鉍溶液的粘度越高，纖維素裂介的就越少，在同样酯化条件下所制得的纖維素酯的粘度就越高。纖維素的粘度范围根据生产中酯化工艺过程条件和对成品的技术要求来决定。

在纖維素中含有大量树脂，在酯化过程中和纖維素酯安定处理过程中也能发生不良的影响。

用棉料制造纖維素酯时，棉料須先进行专门处理，尽可能把其中所含的灰分、脂肪和其他杂质完全除淨。此外，在有些情况下預处理是用作降低制造特种低粘度纖維素酯的棉料本身粘度的方法。在預处理过程中，較大的纖維素分子解聚为較小分子的現象同时发生。

棉料的預处理包括下述两道工序：脱脂与漂白。棉花的脱脂采用高温加压下以稀苛性鈉溶液（2~7%）进行处理的方法。棉花脱脂后用适当方法加以洗滌，再进行漂白。

漂白一般是使用次氯酸鈉或次氯酸鈣在专用漂白机或漂白槽内进行。纖維素分子于适当漂白条件下产生裂解作用，其在銅鉍溶液中的粘度呈現降低的現象。所以，正确的調节漂白过程可以制得各种粘度的棉花。

漂白后棉花进行水洗和酸洗，以除去残余的次氯酸盐，然后烘干。烘干对于棉花的性質有重大的影响，特别是会提高其在酯

化过程中的吸收性能。

预处理后的风干棉中含 8~10% 水分。这样多的水分能降低反应液中酸的浓度，使其作用减弱。因此，棉花在酯化前必须在专门的烘干机中用热风再次烘干，使其水分含量降低到 0.5~1%。

使用木纤维素制造纤维素酯时应先把木纤维加工成适当的物理形态，使其能均匀地吸收反应液。加工的方法就是把木纤维素在打浆机中打成细腻的纤维素含量约 6% 的纸浆，然后再在专门的造纸机上制成皱纹纸板。

为使酯化过程能够正常进行，皱纹纸板应具有一定的单位表面重量和一定的吸收液体的能力。皱纹纸板在酯化前须先在梳解机上撕碎，然后烘干，使其水分含量降低到 1%。

用有机酸酐和有机酸酰基氯酯化纤维素，一般只有当有催化剂存在时反应才能进行。作催化剂使用的主要是各种酸（硫酸、高氯酸等）；也可以使用其他化合物（氯化磺酰、磷酰氯、氯化锌、醋酸钠、吡啶等）。

提高反应液中催化剂的浓度时酯化速度加快，提高温度也能使酯化过程加速。但是这两种因素在酯化过程中也都会引起不良的影响，因为它们使必然发生的副反应加速，在酸与纤维素作用时，这些副反应会引起纤维素链断裂。这种副反应使所制纤维素酯的质量降低，因而用它制成的软片的机械性能下降。因此，在设计制造纤维素酯的工艺过程时，须规定反应温度和催化剂数量，使副反应减少到最低限度。

胶棉制造工艺

胶棉是一种硝酸纤维素酯，实际上通称硝化纤维素。因酯化条件的不同能够制得各种酯化度的硝化纤维素。酯化度（其化合物的含量）不同的硝化纤维素性质也各不相同。含氮量高的硝化纤维素能溶解于丙酮中，但不能溶解于醇醚溶剂中；这种硝化纤维素能因爆轰而爆炸，放出大量气态的分解生成物。随着硝化纤维素中的含氮量降低，其爆炸性减弱，醇醚溶解度也增大。含氮

量10.5~11.2%的硝化纖維素能溶于純乙醇中。低氮量的硝化纖維素称为胶棉，可用于制造軟片、賽璐珞、塑料、漆等。

因为任何一批硝化纖維素都不是一种均質产品，而是一种具有不同酯化度的葡萄糖根組成的不同大小分子的混合物，所以，判断所制硝化纖維的性質必須根据每批的平均計算数据。有些批虽然某些指标的性質相同，但另一些指标則可能差別很大。例如，有些批含氮量相同而粘度則出入极大。各批的溶解度也可能有一定程度的差別，含氮量改变，硝化纖維素在一定溶剂中的溶解度即发生变化。

含氮量11.5~12.4%的胶棉能够完全溶解于醇醚溶剂中，且在純乙醇中发生較多較少的膨潤現象，其中又含有一部分能够完全溶解于乙醇中的硝化纖維素，这一部分一般不超过5~7%，可以用乙醇提取法从胶棉中分离出来。提取出来的这部分胶棉的含氮百分率一般較全批稍低，粘度則低很多。用各种不同混合比的甲醇与水混合液提取胶棉时，可以制得許多份含氮量互不相同的胶棉，特别是用这类胶棉制成的軟片的粘度和机械强度相差更大。利用不同量的水或某种其他凝結剂从硝化棉丙酮溶液中分級沉淀胶棉的方法，强力攪拌就可分离成許多份粘度及其他性質都不相同的胶棉。

胶棉的含氮量及与含氮量有关的溶解度决定它用于那一工业部門。制造电影軟片的基片一般都是使用能全溶于醇醚溶剂的含氮量为11.7~12.1%的胶棉。

除含氮量与溶解度外，在軟片生产中所用胶棉的粘度也具有重要的意义。因为含氮量及醇醚溶解度相同的不同批胶棉，其粘度可能相差很大，所以每个工业部門为了使工艺过程标准化，就必须根据本工艺过程中操作条件的要求規定一个粘度范围。

胶棉的粘度一方面决定于进行硝化时所用纖維素的粘度（用銅銨溶液測定），另一方面决定于其制造条件，主要的是温度及硝化时混酸中的水分。

制造胶棉的主要原材料是纖維素（短花，木纖維素）、硝酸

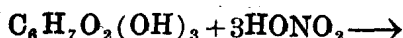
与硫酸（发烟硫酸）。

用纖維素制造硝酸纖維素酯时的纖維素酯化过程在技术上通称硝化过程。

理論上在硝化过程中由于取代的羟基数目的不同，可以制得一、二、三硝酸纖維素酯。但是，实际上純質的这种化合物却制不出来。能够制得的只能是各种不同含氮量的硝酸酯混合物。所以，制得的产品只能是在同一条纖維素分子鏈上具有不同硝化度的葡萄糖基的混合物。

酯的生成服从于質量作用定律。硝化过程中硝化纖維素的生成自然也服从这一定律。下面的事实就是证明：含氮量約12%的硝化纖維素当用适当成分的混酸处理时，会产生脱硝作用而变为含氮量11%的硝化纖維素。由此可知，适当的选择混酸可以决定所制硝化纖維素具有某种含氮量。在这一方面硝化混酸中的水分具有头等重要的意义。

生成硝化纖維素的反应可用下列方程式表示（以单基物計）：



从上面的反应方程式中可以看到在反应过程中生成水。因此，为使反应能从左往右进行的比較完全，必須往混酸中加入能够吸收水分的物質。在生产中主要用硫酸作吸水剂。

使用25%的硝酸进行硝化可制得含氮量12.8%的硝化纖維素。在硝酸的一水化物中由于硝酸的分子处于集結状态，作用較弱，只能生成含氮量到11%的硝化纖維素。濃度較低的硝酸除产生酯化作用外，还会引起纖維素的氧化与水解。

采用三种成分的混酸——硝酸、硫酸与水——进行硝化，可以造成更为有利的工作条件。硫酸，一方面可以保持硝酸的有效作用，吸收水分，加速硝化反应，避免硝酸对于纖維素的氧化作用；另一方面，加入硫酸可以降低硝化液的成本，稍稍減輕含水硝酸对于设备的腐蝕作用。