

粘胶纤维

「苏」A. T. 谢尔柯夫 著

王庆瑞 陈雪英 译
刘兆峰 赵苍率

纺织工业出版社

粘 胶 纤 维

〔苏〕 A.T. 谢尔柯夫 著

王庆瑞 陈雪英
刘兆峰 赵苍率 译

纺织工业出版社

内 容 提 要

这是“化学纤维”丛书中的第十部专论。本书探讨了粘胶纤维生产的化学和工艺学的理论基础与工艺技术流程，并阐述了生产高强度、高模量（棉型）短纤维的基本规律。

本书可供从事化学纤维及有关部门（造纸、纺织等）的科技人员参考，亦可作为高等院校有关专业的研究生和大学生的参考用书。

责任编辑 马湘丽

ВИСКОЗНЫЕ ВОЛОКНА

A.T.СЕРКОВ

粘 胶 纤 维

〔苏〕 A.T.谢尔柯夫 著

王庆瑞 陈雪英 译

刘兆峰 赵苍率

纺织工业出版社出版

（北京东长安街12号）

北京纺织印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

87×1092毫米 1/32 印张：11 字数：267千字

1985年10月 第一版第一次印刷

印数：1—4,000 定价：2.60元

统一书号：15041·1355

译者说明

本书系根据苏联化学出版社1981年版,A.T.谢尔柯夫所著“粘胶纤维”一书译出。该书系由3.A.罗果文教授主编,并自1972年起陆续出版的“化学纤维”丛书中的一本专论。

作者引用了大量的最新文献资料,对纤维素结构和粘胶纤维的生产工艺、原理及最新成就进行了详细的阐述,并以流变学观点和数学推理对所得的实验数据进行了解释,对发展粘胶纤维生产所遇到的困难及其光明前景,以及今后的发展方向也进行了论证。它对我国从事纤维素科学和粘胶纤维,以及有关部门(造纸、合成纤维等)的科技工作者有一定的参考价值,也可作为高等院校有关专业师生的数学参考用书。

本书由陈雪英(第一、二、三、八章)、刘兆峰(第四、五、六章)、王庆瑞(第七章)翻译,赵苍率对全书进行校对并翻译前言和序,王庆瑞对全书的技术内容进行了审核,统一了专业名词的译名,对原著中的错误作了改正,并对全部译稿进行整理。

因译者水平有限,译文中难免有不少缺点和错误,诚恳地欢迎读者批评和指正。

前 言

我们向读者推荐的这本“粘胶纤维”，原是由罗果文（З. А. Роговин）教授主编，并由1972年起作为“化学纤维”丛书出版的一册专题论文。

本书所探讨的是二十世纪初已实现了工业化生产的、最老的粘胶法生产化学纤维——长丝及短纤维的理论基础和基本工艺流程。

工艺的科学技术水平如何，取决于利用数学方法来模拟诸过程的广度和深度，以及对之所作的定量的描述。作者力图总括现有文献中的实际资料，并从数据方面对诸过程加以叙述。

在探讨个别的一些工艺阶段中，作者尽可能地着眼于利用最深入、最全面地反映生产粘胶纤维各过程的第一手资料，包括苏联科研工作者的数量出版物，如：卡尔金（В. А. Каргин）、罗果文、梅奥斯（А. И. Меос）、米哈依洛夫（Н. В. Михайлов）、巴普柯夫（С. П. Папков）、巴克什维尔（А. Б. Пакшвер）、康金（А. А. Конкин）、莫吉列夫斯基（Е. М. Могилевски）、别列别尔金（К. Е. Перепелкин）、迈博罗达（В. И. Майборода）、舒里雅契柯娃（Н. В. Шулятикова）等。

此外，在以克拉里（Н. Klare）为首的德意志民主共和国的科研小组，在阐述粘胶纤维成形的机理方面作出的重要贡献，是值得提出的。

作者还要对巴普柯夫（С. П. Папков）和芬格尔（Г. Г. Фингер）在审稿前后，提出了大量的宝贵意见表示衷心的感谢。

序

化学纤维中首先进行大批量生产的是粘胶法纤维。而开创这一事业(1893)的先驱者是英国的一些研究人员克罗斯、比文和比德尔。由于天然纤维材料的不足,而粘胶纤维具有可资利用的物理机械性能和较好的卫生性能,尤其是可以获得原料来源(木浆粕、苛性钠、二硫化碳和硫酸),这些因素都成了粘胶纤维的生产所以能蓬勃发展的原因。

首先获得广泛发展的是当时称之为粘胶丝(人造丝)的生产,它当时曾弥补了天然丝的严重不足,虽然未能成为其等价的代用品。到了三十年代,已掌握了棉型和毛型短纤维的生产。到了四十年代,由于汽车运输的蓬勃发展,开始掌握了粘胶帘子线的生产,这是由于粘胶帘子线较之一直使用的纯棉帘子线效果要好得多。1979年世界粘胶纤维的年产量分别为:纺织用长丝48.2万吨;工业用长丝35.6万吨;而短纤维则为220万吨。苏联这类粘胶纤维的总产量分别为7.8万吨、14.9万吨和25.8万吨。

合成纤维的问世及其在石油化工原料基础上的蓬勃发展,显著地改变了现有的局面。首先,它牵涉到轻工业使用的纺织用长丝,尤其是轮胎和其他复制品等工业用长丝的生产。纺织用粘胶长丝已从袜类和衬衣类制品中被排挤出去,但它仍然在针织内衣、衬里料及其他一些制成品中(从卫生条件考虑,这些制品不宜使用合成长丝)继续得到使用。今后,合成长丝和粘胶长丝在这类品种之间的竞争,在相当程度上显然将决定于能否设计制造出生产粘胶长丝所需的高效纺织加工设备,解决生产安全即无毒问题,以及能否设计制造出能生产仿棉长丝,即高模量纤维和波里诺西克纤维所需的高效率设备。

至于工业用粘胶长丝,虽然在五十年代,在提高粘胶帘子线的强度(40~45厘牛/特)方面已取得可观的成就,但与合成纤维的帘子线强度相比(如聚酰胺帘子线为70~80厘牛/特,尤其是芳香族聚酰胺帘子线为180~220厘牛/特),仍不免相形见绌。有鉴于此,在提高强度方面,如果没有新的质的突破(例如借助于实现液晶态的可能性),则粘胶帘子线的生产必将日益缩减,这样,粘胶纤维在工业上的应用也将逐渐丧失其意义。

对服装外衣和大衣用料、套衫及其他的针织复制品等,传统上使用羊毛织造的织物,在这方面,粘胶纤维也无法与聚丙烯腈和聚酯纤维相比较。这是因为粘胶纤维的绝热性能差,缝制成的衣料外观也不挺括所致。目前虽然仍生产相当数量的纤度为0.30~0.45特的粘胶短纤维,用来与毛混纺,但由于聚酯纤维和聚丙烯腈纤维的生产得到扩大,其产量也将不断下降。

近几年,高模量纤维和波里诺西克纤维等仿棉纤维的生产有所扩大,这些新型纤维按其化学组成、物理机械性能以及卫生特性来看,均接近于最优质的细绒棉的品种。

但是,认为仿棉粘胶纤维在七十年代将会加速发展起来的事例并未得到应验^[1]。主要原因是,粘胶纤维价格低廉,赢利也不如合成纤维高。另一方面,因为粘胶纤维企业大部分是在二十年前,甚至四十年前建设的,加之合成纤维生产的迅速发展,以致无暇对之进行重大的现代化改造,致使这些企业的技术水平跟不上需要。低廉的价格为棉花市场行情所控制,纵然近几年棉花价格也稳步有所上升,但通过国家补贴(如美国)或由于发展中国家支付的劳务费用低廉,因而它依然人为地维持着相当低的水准。

虽然如此,在分析了上述诸因素之后,便可以得出如下的结论:在不久的将来,将出现一个粘胶纤维生产的新的热潮。因粘胶纤维是各类化学纤维中唯一的具有必要的舒适感和具有作为针织内衣所需的卫生特性的纤维。其二是,天然棉花的价格不断上涨,而要进一步扩大生产,则又因人口的增加以及需要在粮食作物

占用的肥沃耕地上获取食用的口粮。而同时，以木材纤维素形式统计的纤维素的年平均产量，也要较种植棉花（即使是利用肥沃的农田）所得纤维素的产量高出1~2倍。

最后还有一点，生产合成纤维用的石油化工原料总归要受到限制，从现有的需求速度来看，它的储存量迟早要枯竭。与此相反，纤维素，这种粘胶纤维的基本原料，却可以不断地更新。在温带作为浆粕原料的木材（云杉树、松树）的成长时间为50年；亚热带（洋苏木、南方松等）为25年；而热带（安息香树）仅为10年。

制取粘胶纤维的工艺过程由下列几个主要阶段组成：使纤维素通过生成碱溶性的黄酸盐而转化为溶液；把制备的纺丝溶液净化和脱泡；把纺丝溶液压经喷丝孔，以便在凝固浴中成形；使黄酸盐分解；洗涤掉纤维上的盐类和硫化物；纤维的增柔处理和烘干。在上述各阶段中，将进行化学过程、热量和物料交换过程、相转变和流体力学等过程。研究和探讨这些过程的相互关系，它们的动力学状态和平衡状态，就有可能提出工艺过程各个阶段的机理，因而使工艺过程得到改善也是合乎逻辑的。

毫无疑问，纤维的成形阶段是最重要的，包括其综合性的化学、物理化学和物理过程，而其中多数又是在相间表面进行的。因此，对于成形阶段还有必要从巴普柯夫^[2]的著作中论述有关平衡及动力学概念的角度来加以研究探讨。

但是，有关生产粘胶纤维的工艺是独一无二的，甚至认为是特殊的工艺，这种见解应该说是没有根据的，这点也有必要提一下。经验证明，生产粘胶纤维的基本规律与生产合成纤维的规律相似。其中不少已合乎逻辑地运用到了合成纤维湿法生产的工艺过程中，反过来，将聚丙烯腈、聚乙烯醇和芳香族聚酰胺纤维的成形经验运用到粘胶纤维后，又可以使生产粘胶纤维的工艺得到改进。

参 考 文 献

- [1] *Treiber E.* — *Faserf. u. Textilf.*, 1978, Bd 29, N 9, S. 605—608.
- [2] *Папков С. П.* Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон. М., Химия, 1972. 312 с.

目 录

译者说明.....	(i)
前言.....	(ii)
序.....	(iii)
参考文献.....	(vi)
第一章 生产粘胶纤维的原料.....	(1)
1.1 纤维素.....	(2)
1.1.1 纤维素的化学结构.....	(2)
1.1.2 纤维素的超分子结构.....	(8)
1.1.3 纤维素的形态结构.....	(13)
1.1.4 对浆粕的要求.....	(14)
1.2 其他类型的原料.....	(21)
参考文献.....	(22)
第二章 碱纤维素的制备.....	(23)
2.1 纤维素的浸渍.....	(23)
2.1.1 纤维素与氢氧化钠的化学作用.....	(24)
2.1.2 生成碱纤维素时结构的变化.....	(27)
2.1.3 纤维素在碱溶液中的膨化.....	(32)
2.1.4 动力学过程.....	(37)
2.1.5 浆粕在碱液中的溶解度.....	(42)
2.1.6 浸渍设备的型式.....	(46)
2.2 碱纤维素的压榨.....	(50)
2.2.1 压榨过程的机理.....	(50)
2.2.2 压榨设备.....	(56)
2.3 碱纤维素的粉碎.....	(61)

2.4 连续粉碎的工艺流程.....	(63)
参考文献.....	(67)
第三章 碱纤维素的降解.....	(69)
3.1 化学过程.....	(69)
3.1.1 碱降解.....	(69)
3.1.2 碱纤维素的氧化降解.....	(71)
3.2 降解过程的动力学.....	(74)
3.3 超分子结构的变化.....	(77)
3.4 分级组分的变化.....	(80)
3.5 降解过程的设备.....	(83)
参考文献.....	(86)
第四章 碱纤维素的黄化.....	(87)
4.1 化学过程.....	(87)
4.1.1 黄化反应.....	(88)
4.1.2 副反应.....	(91)
4.1.3 氧化反应.....	(94)
4.2 过程的动力学.....	(96)
4.2.1 体系的不均一性.....	(96)
4.2.2 反应的级数.....	(98)
4.2.3 各种参数对黄化速度的影响.....	(103)
4.3 黄化时纤维素中结构的变化.....	(108)
4.4 工业生产中的黄化方法及其设备结构.....	(111)
4.4.1 间歇式干法黄化.....	(111)
4.4.2 间歇式的湿法黄化.....	(114)
4.4.3 连续黄化.....	(117)
参考文献.....	(121)
第五章 纤维素黄酸盐的溶解.....	(123)

5.1	纤维素黄酸盐的溶解性能	(123)
5.1.1	纤维素黄酸盐溶解的热力学	(124)
5.1.2	纤维素黄酸盐溶解的动力学	(125)
5.1.3	纤维素黄酸盐的酯化度对其溶解性能的影响	(129)
5.1.4	NaOH和纤维素浓度对纤维素黄酸盐溶解性能的影响	(131)
5.1.5	温度对纤维素黄酸盐溶解性能的影响	(135)
5.1.6	纤维素黄酸盐的溶解性能与聚合度之间的关系	(137)
5.2	粘胶的性质	(139)
5.2.1	作为聚合物浓溶液的粘胶	(139)
5.2.2	粘胶的流变性质	(143)
5.3	黄酸盐溶解过程的工艺流程、参数及设备的配置	(152)
	参考文献	(155)
第六章	粘胶的纺前准备	(157)
6.1	粘胶的熟成	(157)
6.1.1	在熟成过程中的化学变化过程	(157)
6.1.2	熟成时粘胶粘度的变化	(164)
6.1.3	熟成过程中粘胶熟成度的变化	(167)
6.2	粘胶的过滤	(174)
6.2.1	粘胶中的杂质	(174)
6.2.2	粘胶过滤的基本规律	(184)
6.2.3	过滤机和过滤材料	(189)
6.3	粘胶的脱泡	(196)
6.3.1	脱泡的基本规律	(197)

6.3.2 连续脱泡的设备	(198)
6.4 粘胶准备的工艺流程	(200)
参考文献	(203)
第七章 粘胶纤维的成形	(206)
7.1 粘胶流经毛细孔道并形成液流	(206)
7.1.1 粘胶流过毛细孔道	(207)
7.1.2 细流的形成	(212)
7.1.3 细流均匀性的破坏	(221)
7.1.4 细流的断裂机理和可纺性	(222)
7.2 粘胶纤维成形时的扩散过程	(225)
7.2.1 研究扩散过程的方法	(225)
7.2.2 在成形丝条上碱、酸和硫酸锌的浓度分布情况	(232)
7.2.3 扩散过程的模型	(234)
7.3 粘胶纤维成形时的化学反应	(236)
7.3.1 中和反应	(237)
7.3.2 纤维素黄酸酯和副产物的分解反应	(238)
7.3.3 粘胶组分与锌离子的相互反应	(243)
7.3.4 其他反应	(247)
7.4 黄酸酯的凝固, 超分子结构的形成	(248)
7.4.1 以相转变为条件的凝结作用	(248)
7.4.2 凝固动力学	(252)
7.4.3 粘胶凝固时取向结构的生成	(262)
7.4.4 凝固条件、纤维的超分子结构和物理机械性质之间的关系	(265)
7.4.5 凝固浴类型	(267)
7.4.6 粘胶纤维横截面结构的不均匀性	(271)

7.4.7 变性剂存在下的成形.....	(281)
7.5 取向拉伸.....	(286)
7.5.1 凝胶超分子结构对取向拉伸的影响.....	(286)
7.5.2 初生纤维的聚集态对取向拉伸的影响...	(291)
7.5.3 取向拉伸时结构的变化.....	(295)
7.5.4 拉伸和松弛方案.....	(296)
7.6 成形过程的动力学(过程的稳定性).....	(302)
7.6.1 粘胶纤维成形时力的平衡.....	(303)
7.6.2 凝固浴的流体动力学阻力.....	(308)
7.6.3 提高成形过程稳定性的途径.....	(317)
参考文献.....	(327)
第八章 粘胶长丝和短纤维成形、精练和干燥	
的工艺和设备.....	(332)
8.1 纺织用粘胶长丝.....	(332)
8.1.1 离心法.....	(332)
8.1.2 连续法.....	(337)
8.1.3 简管法.....	(341)
8.2 粘胶帘线丝.....	(341)
8.3 粘胶膨体纱.....	(349)
8.4 粘胶短纤维.....	(351)
8.4.1 普通型粘胶短纤维.....	(351)
8.4.2 高模量粘胶短纤维.....	(361)
参考文献.....	(370)

第一章 生产粘胶纤维的原料

生产粘胶纤维的原材料消耗比较高。每生产一吨成品，需消耗各种类型的原料3.5~4.0吨，300~450米³的水。消耗的主要原材料是纤维素、氢氧化钠、硫酸、二硫化碳和硫酸锌，此外，还消耗少量的各种表面活性剂、变性剂、染料、二氧化钛和过滤材料。表1-1列有主要材料的消耗量^①。

表1-1 生产粘胶纤维所需主要材料的消耗量

纤维	消耗量 (公斤/公斤)				
	浆 粕	氢氧化钠	硫 酸	二硫化碳	硫 酸 锌
普通型纤维	1.06	0.73	1.02	0.13	0.05
高模量纤维	1.09	0.85	1.12	0.17	0.11
波里诺西克纤维	1.09	0.62	0.95	0.11	0.02
纺织用长丝	1.12	0.78	1.10	0.21	0.05
帘线丝	1.12	0.81	1.03	0.40	0.13

表1-1内所列原料中，特别是浆粕具有复杂的化学和物理结构、相当大的不均匀性以及因此而引起加工上的困难。

① 消耗量的计算按短纤维含湿12%和长丝含湿11%；浆粕 α -纤维素（在21.5%NaOH溶液中的不溶剩余物）含量95%；工业苛性钠中含NaOH 100%； H_2SO_4 含量100%； $ZnSO_4$ 含7个分子结晶水。

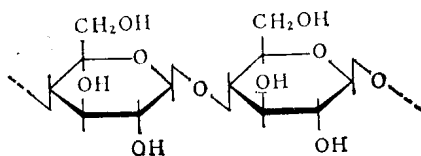
1.1 纤维素

在天然的聚合物中，纤维素的分布最为广泛，它是植物进行光合作用的产物，即当两种低位能的物质， CO_2 和 H_2O 通过吸收电磁射线后便生成具有高化学位能的物质。自然界每年大约合成十亿吨的纤维素，它大量地(达42%)存在于一年生植物的茎秆中(芦苇、稻草、麦秆等草本植物)和多年生植物的木质部中(52~58%)。自然界中，纤维材料中纤维素含量最均一的是：棉、亚麻、苕麻，其原纤维中的纤维素含量达93~95%。

生产粘胶纤维的原料通常使用由云杉、松树等针叶木提取的纤维素，但是为避免消耗针叶木的所有储备，因此，将阔叶木如山毛榉、白桦、白杨也作为原料使用。

1.1.1 纤维素的化学结构

纤维素本身是一种多糖，基本基环是D-葡萄糖，精确地说是失水-D-葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。(葡萄糖残基)，基环间以 β -1,4-甙键(半缩醛)联接的线状化合物，其结构式表示如下：



由于葡萄糖残基借助于 β -葡萄糖甙键联接起来，故在第六个碳原子上的羟基彼此处于反式位置，因此，纤维素可以认为是间规立体结构聚合物。纤维素的这种链结构可通过分离出纤维素的水解中间物纤维二糖而得到证实，它是由 β -葡萄糖甙-4-O- (β -葡萄糖甙)-葡萄糖构成的二糖。

纤维素基环含有三个羟基，其中两个是仲羟基（在第二个和第三个碳原子上），另一个是伯羟基（在第六个碳原子上）。仲羟基^[1]，特别是第二个碳原子上的羟基^[2]呈现出有明显离解度的酸性性质。因此，在一定程度上，可把纤维素看作为酸性很弱的多缩酸。但是由于它的存在而表现出耐热性和热稳定性等基本性质有所提高。

所有这三个羟基都具备这些基团特有的反应能力，尤其在生成简单的酯类（甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素）和复杂的酯类（纤维素醋酸酯、纤维素硝酸酯）方面，尽管也存在某些差别。纤维素的羟基还具有生成二硫化碳酸的酸式酯，即纤维素黄酸酯的能力，而采用粘胶法生产化学纤维即是以此为依据的，作者将在本书进一步详述。

最后一个葡萄糖基环有四个羟基，并且分别结合在基环的四个碳原子上（上述纤维素结构式右面），有一在位置1的羟基即半缩醛，也即是醛基，因此，使纤维素具有了还原性，虽不似其他醛类和单糖那样明显。而且，纤维素大分子末端醛基，在费林液中，既能使 Cu^{++} 还原为 Cu^+ （铜值），也能使碘氧化（碘值）产生脎化反应^[3]。由半缩醛羟基结合在纤维素大分子另一端（纤维素大分子的左端）最后一个基环上的所有四个羟基都有酯化能力，例如甲基化的能力。纤维素经完全甲基化和水解后，在其反应混合物中会有少量四取代甲酯——甲基-2,3,4,6-四-甲基葡萄糖，且可根据其含量的多少来断定最后一个葡萄糖基环的数目。

纤维素除含有羟基和醛基外，实际上还含有少量的酮基、羧基和甲氧基。其含量决定于原纤维素以及分离纤维素的方法。长期以来曾对纤维素主链上是否存在其他基团的问题进行过争论，但目前认为^[1]在纤维素分子上每1000个葡