

25.77
2007

塑料工业丛书

醋酸纖維

毛毅編著

上海科学技术出版社

塑料工业丛书

醋酸纖維

毛毅編著

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书首先介绍醋酸纖維素的基本概念及原料的来源、制法、規格;然后着重討論制造醋酸纖維素的基本原理及各种方法;最后还叙述醋酐人造纖維及醋酸纖維塑料的制造方法、品种和用途。

本书可作为塑料工业的技术人员、专业学生及从事于有关醋酸纖維工业者参考。

塑料工业丛书

醋 酸 纤 维

毛 毅 編 著

*

上海科学技术出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市書刊出版業營業許可証出093号

上海市印刷六厂印刷 新华書店上海發行所总經售

*

开本787×1092¹/₃₂ 印張4 8/32 插頁1 字數89,000

1959年11月第1版 1959年11月第1次印刷

印数1—2,000

統一書号:15119·1343

定价:(十二) 0.50 元

出版者的話

塑料,由于它具有优良、独特的性能,已經愈来愈广泛地被应用于生产及人民生活的各个方面了。同时,由于原料容易获得,加工比較方便,更加速了它的发展。在社会主义建設事业蓬勃发展的形势下,我国年青的塑料工业,正在迅速向前迈进。人們需要掌握这方面的知識也愈来愈迫切了。我們为了使讀者获得和提高有关塑料生产的技术知識起見,故出版这一部塑料工业丛书。

这一部丛书是按塑料的品种分册出版的,其中包括:酚醛塑料,氨基塑料,聚苯乙烯,聚氯乙烯,聚乙烯,有机玻璃,赛璐珞,聚酯树脂,环氧树脂,醋酸纖維等。丛书的册数还待今后随着我国塑料工业的发展而陸續增加。

这一部丛书的内容,以国内資料为主,并尽可能多介紹生产方面的实际經驗,但在必要时,也吸取若干外文书籍中的有关資料为輔,使不失理論与实际并重的原則。

担任这部丛书編写工作的同志們对上述各专业都有丰富經驗,承他們在百忙中抽暇著述,我們謹对他們致深切的謝意。我們更誠懇地希望讀者們提出宝貴意見,以便我們不断改进,做好这部丛书的出版工作。

上海科学技术出版社

序 言

醋酸纖維素在1910年就开始生产了,当时主要是作为胶片及安全喷漆的用途。自从1921年醋酸人造絲及1933年塑胶粒正式投入生产后,醋酸纖維素的用途更广大了。全世界醋酸纖維素的产量由1927年的1万吨,至1956年就达到四十余万吨,其中約80%用以制造人造絲,20%用以制造安全影片及塑料等。

醋酸纖維素产量不断增加的主要原因是:(1)醋酸短纖維可与羊毛、粘胶絲、尼隆等混紡,需要量激增;(2)醋酸絲的生产方法不断改进,成本不断降低;已能与粘胶絲的成本相接近,而品质亦較优越;(3)电影胶片过去主要采用有燃燒性的赛璐珞,现在为安全起见也逐漸用醋酸纖維胶片代替。

醋酸纖維素根据不同的用途而有許多品种和规格。制造方法主要是以二氯甲烷及冰醋酸为溶剂(也有用捏和式及圓筒形式醋化机法或均相法及非均相法来区别的),各种方法都有其优缺点,应当考虑原料来源及设备供应等条件而决定方法的选择。在制造醋酸纖維素过程中,有大量的淡醋酸产生,必須就在厂內加以濃縮到冰醋酸,再由冰醋酸制成醋酐,循环使用。纖維素及醋酸或醋酐可由附近协作厂供应或自己制造。人造纖維、安全影片或塑料工場通常多与醋酸纖維素工場相連接,以便供应。

我国在党和政府的正确的领导下,已經决定今后要大規

模发展醋酸人造纖維、安全影片及塑料工业。所需基本原料如短棉絨、魚鱗松、馬尾松、酒精、电石等，在全国基本工业的不断发展中，各地都能供应。自1954年国内已经开始生产醋酸纖維素，預料在近几年內将以飞跃的速度遍地开花。因此，需要学习这一門知識的人，肯定将愈来愈多。所遺憾的目前国内还没有这方面的讀物，因之編成一本較有系統的参考书，似乎是非常必要的。

本书着重地介紹一些基本理論，制造方法，性質用途等，使讀者对于醋酸纖維得到較全面的概念。由于作者的技术水平和实际經驗都很差，缺点一定很多，希望讀者多多提出批評指正，不胜感謝。

毛毅

1959年7月

目 录

序言

第一章 基本概念	1
第二章 制造醋酸纖維素的原料	9
一、纖維素	9
二、醋酸	13
三、醋酐	14
四、二氯甲烷	20
五、軟水	20
第三章 醋酸纖維素的制造	21
一、工艺过程及基本理論	21
1. 纖維素的梳松或拉碎	21
2. 纖維素的干燥	23
3. 活化及处理	24
4. 醋化	26
5. 水解	34
6. 中和	42
7. 沉淀	43
8. 洗滌	44
9. 稳定处理及脫水	46
二、各种制造方法	50
1. 捏和式醋化机法	50
2. 圓筒形醋化机法	58
3. 三醋酸纖維素的制造法	63
4. 原物料单位用量	67
5. 淡醋酸濃縮为冰醋酸	70

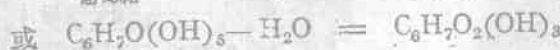
6. 纖維素丙酸酯及丁酸酯	73
7. 醋酸纖維素混合酯	75
第四章 醋酸纖維素的性質	80
一、醋酸纖維素的一般性質	80
二、醋酸纖維素的溶解度	80
三、醋酸纖維素的粘度	85
第五章 醋酸人造纖維	88
一、醋酸人造纖維的品種	88
二、醋酸絲的製造	89
三、醋酸絲的性能和用途	93
第六章 醋酸纖維塑膠	95
一、醋酸纖維塑膠的組成	96
二、醋酸纖維塑膠的製造	105
三、醋酸纖維塑膠的品種、性質和用途	114
四、醋酸纖維塑膠的加工成型	117
參考文獻	124

第一章 基本概念

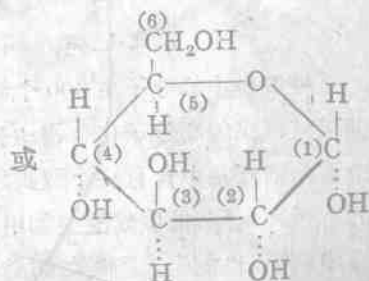
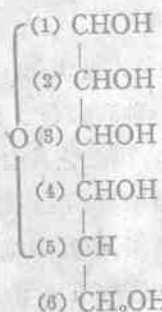
醋酸纖維素(以下簡稱醋纖素)的基本原料是纖維素,它是植物的主要組成部分,其中以棉纖維為最寶貴材料,含純纖維達 92% 以上。

纖維素的基本化學分子式是 $C_6H_{10}O_5$, 它的高聚合物可用分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 來表示。

纖維素能溶解於 40% 鹽酸或 72% 硫酸內, 經過放置, 加水稀釋及沸煮後, 由於水解作用, 而得葡萄糖:

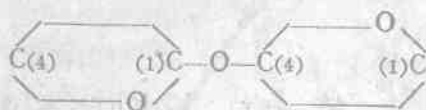


葡萄糖的結構為:



二個葡萄糖分子, 各以其(1)位及(4)位碳鏈互相結合, 同時在(1)及(4)碳位上二個羥基(OH)脫去一個水(H_2O)分子,

就生成—O—桥,以成 β -纖維二糖:



β -纖維二糖

β -纖維二糖更以其(1)位及(4)位碳与另一纖維二糖結合,这样多数的葡萄糖分子或纖維二糖互以(1)及(4)位碳原子相結合而成纖維素分子,故纖維素分子是由葡萄糖結合而成的綫鏈型高聚物(图1):

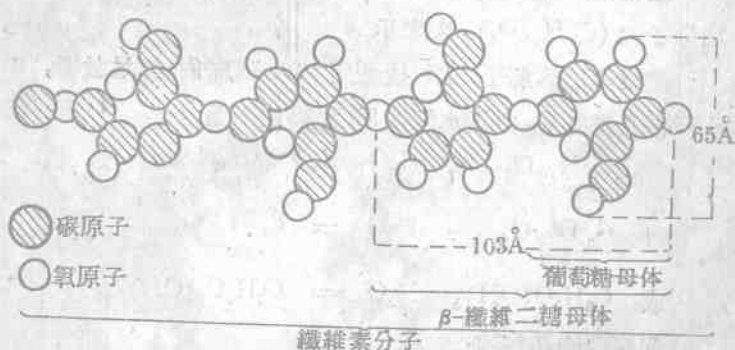
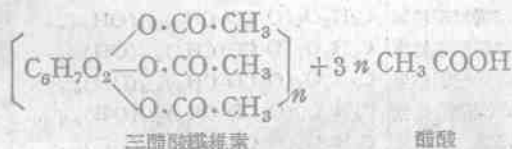
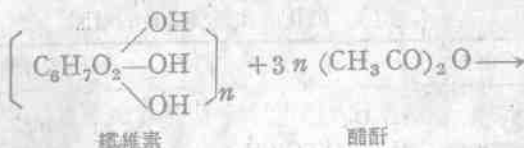


图1 纖維素結構

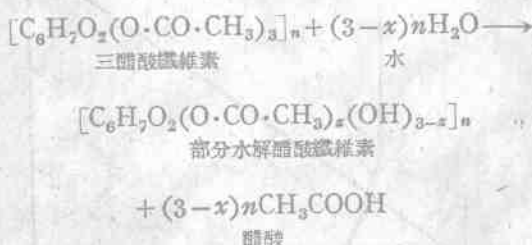
纖維素最小的分子由300个,最大的由3,000个以上葡萄糖殘基組成的高分子化合物,它是一种高聚合多元醇类,每一个葡萄糖殘基中含有三个醇式羟基,因此它具有醇类所特有的一系列反应,能生成醚类如甲基纖維素、乙基纖維素、苄基纖維素等,也能生成酯类如硝酸纖維素、醋酸纖維素酯等。

当纖維素用醋酐处理时,能生成醋酸纖維素酯,我們就称它为醋酸纖維素,或更简单地称它为醋酸纖維,它的組成,可以用普通化学反应方程式表示如下:



这个反应过程在化学上称为乙酰化或酯化或醋化，生成的醋酸酯叫做三醋酸纖維素，就是一个葡萄糖核上有三个羟(OH)基被酯化，或称酯化度等于3.0，由于三醋酸纖維素的性质在许多溶剂内不溶解，又缺乏可塑性，所以在工业上用途不大，必须经过部分水解(又名成熟)的过程，使它成为2与3之间的醋酸纖維素，这样的组成，在丙酮内可以全部溶解。

水解的化学反应方程式表示如下：



式中： $x = \text{酯化度}$ 。

在水解过程中，可以产生各种不同酯化度的醋酸纖維素。酯化度一般用乙酰基(CH_3CO)或醋酸(CH_3COOH)含量来表示，就是在醋酸纖維素中含有多少百分比的意思(表1)。

表 1 酯化度和醋酸含量的对照

名 称	化 学 分 子 式	分子量	酯化度	醋酸含量%
纤 维 素	$C_6H_{10}O_5$	162.0	0	0
一醋酸纤维素	$C_6H_9O_4(O \cdot CO \cdot CH_3)$	204.0	1.0	29.4
二醋酸纤维素	$C_6H_8O_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$	246.0	2.0	48.8
2.1醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_{2.1}(OH)_{0.9}$	250.2	2.1	50.4
2.2醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_{2.2}(OH)_{0.8}$	254.4	2.2	52.0
2.3醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_{2.3}(OH)_{0.7}$	258.6	2.3	53.4
2.4醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_{2.4}(OH)_{0.6}$	262.8	2.4	54.3
2.5醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_{2.5}(OH)_{0.5}$	267.0	2.5	56.2
2.6醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_{2.6}(OH)_{0.4}$	271.2	2.6	57.6
2.7醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_{2.7}(OH)_{0.3}$	275.4	2.7	58.8
2.8醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_{2.8}(OH)_{0.2}$	279.6	2.8	60.1
2.9醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_{2.9}(OH)_{0.1}$	283.8	2.9	61.2
三醋酸纤维素	$C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$	288.0	3.0	62.5

乙酰基的分子量是 43, 醋酸的分子量是 60, 所以乙酰基值 = $43/60 \times$ 醋酸值或醋酸值 = $60/43 \times$ 乙酰基值(图 2)。

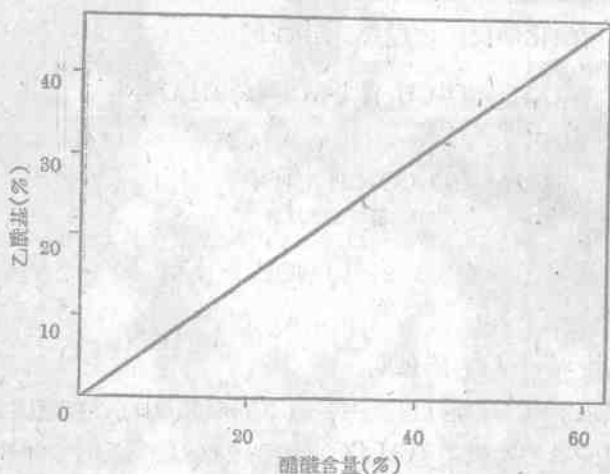
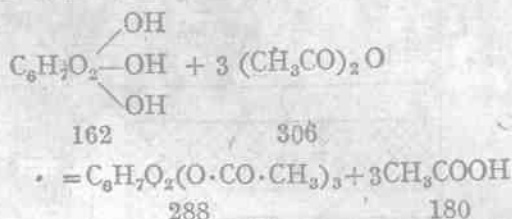


图 2 乙酰基(%)与醋酸含量(%)的对比

酯化度和醋酸含量的換算方法是依据化学反应方程式:



162 分子量的纖維素产生 288 分子量的三醋酸纖維素, 它的酯化度是 3, 而醋酸含量是 $\frac{3 \times 60}{288} \times 100 = 62.5\%$ (60 是醋酸的分子量)。

部分水解醋酸纖維素的分子量是 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_x \cdot (\text{OH})_{3-x}$, 所以它的醋酸含量(%)

$$\begin{aligned}
 &= \frac{x \times 60}{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_x(\text{OH})_{3-x}} \times 100 \\
 &= \frac{x \times 60}{162 + 42x} \times 100
 \end{aligned}$$

酯化度和醋酸含量(%)的对照如图 3。图 3 的右角放大說明各种用途类型。

醋酸纖維是一个总的名称, 包括它的酯化度在 1 与 3 之間的一切品种。1 与 2 之間的品种, 在工业上几无用途, 2 与 3 之間的品种用途最广, 同时它的种类很多, 我們为了簡化和便于区别起見, 分为 $2\frac{1}{2}$ 和三醋酸纖維二种。前者的酯化度在 2~2.7 或醋酸含量在 48.8~58.8% 之間, 一般也就称它为醋酸纖維或二醋酸纖維(这个名称当然是不切合实际的)。后者的酯化度在 2.7 以上至 3 或醋酸含量在 58.8% 以上至 62.5% 之間。

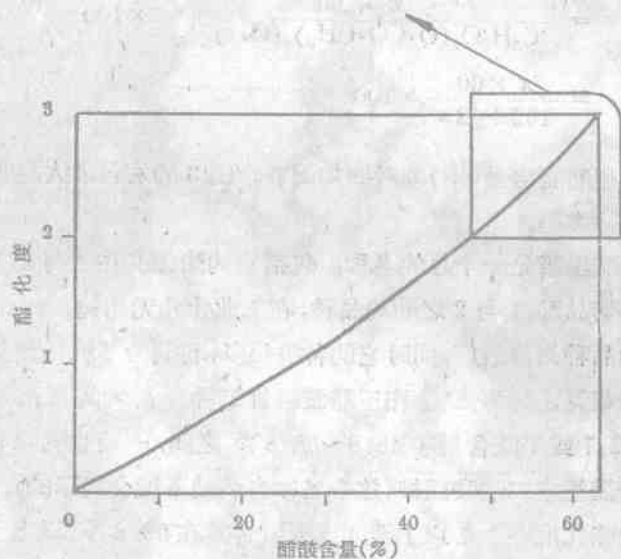
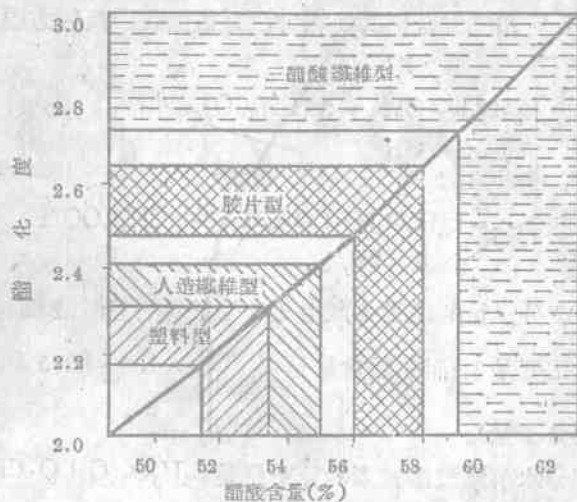


图 3 酯化度与酯酸含量的对照

奧斯脫 (Ost) 氏^[1] 划分为二类:

醋酸含量在 57.1~61.9% 名为第一醋酸纖維 (Primary Acetate)。

醋酸含量在 50~57.6% 名为第二醋酸纖維 (Secondary Acetate) 或名丙酮溶解醋酸纖維。

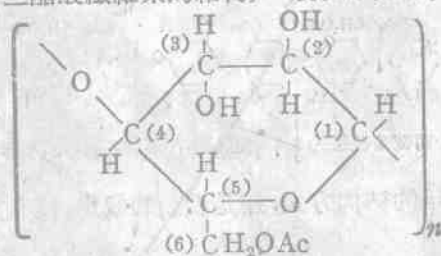
罗果文 (З. А. Роговин) 氏^[2] 划分酯化度在 2.7 以上至 3 名为伯醋酸纖維或三醋酸纖維, 酯化度在 2.4~2.7 名为仲醋酸纖維。

醋酸纖維素是平行高分子化合物。纖維素的长鏈結構經過酯化后, 聚合度虽有所降低, 但仍能保持相当高的度数在 200~350。

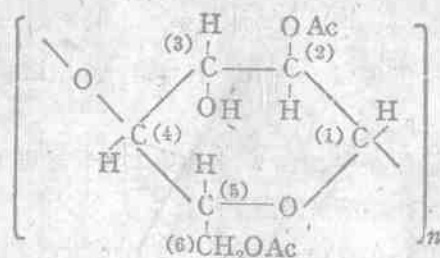
纖維素大分子的基环中含有三个游离的醇羟基, 其中以在 (6) 碳位的羟基最活跃, 在酯化时首先发生反应, 其次为 (2) 碳位的羟基, 更次为在 (3) 碳位的羟基。(6) 碳位的羟基亦有称为伯羟基, (2) 及 (3) 碳位的羟基称为仲羟基, 伯羟基的酯化速度比仲羟基的酯化速度要快 4~5 倍, (2) 碳位的仲羟基比 (3) 碳位的仲羟基酯化速度快得很小。

在某些条件下, 例如在碱性介质中进行酯、醚化 (甲基化, 黄酸化) 时, 首先作用的不是伯羟基, 而是酸性较强的仲羟基。

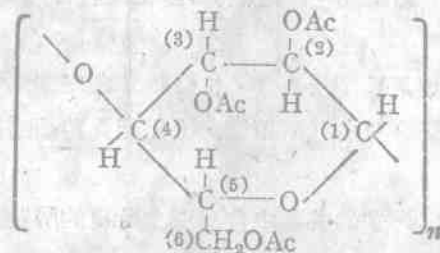
一、二、三醋酸纖維素的结构, 一般表示如下:



一醋酸纖維素



二醋酸纖維素



三醋酸纖維素

式中: $\text{Ac} = \text{乙酰基} (\text{CH}_3\text{CO})$ 。

据赫克尔斯 (Hercules) 火药公司^[3]指出, 在纖維素大分子内各个羟基是同时起不规则的反应。为了说明起见, 取 10 个葡萄糖残基, 其中有羟基 30 个, 假定酯化度为 2.4, 就有 24 个羟基被乙酰基代替, 其余 6 个羟基仍保持原状, 乙酰基在 10 个葡萄糖残基上所分配的位置如图 4:

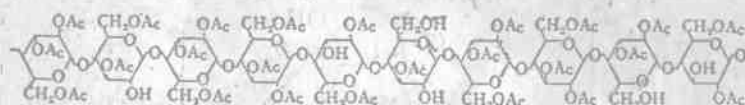


图 4 10 个葡萄糖残基的 2.4 酯纤维素中羟基被乙酰基代替分布情况

以上表示的结构方式, 还是理论的假定, 没有完全证实。

第二章 制造醋酸纖維素的原料

制造醋酸纖維素所用的主要原料是纖維素、醋酸、醋酐及二氯甲烷，它的基本来源如图5。

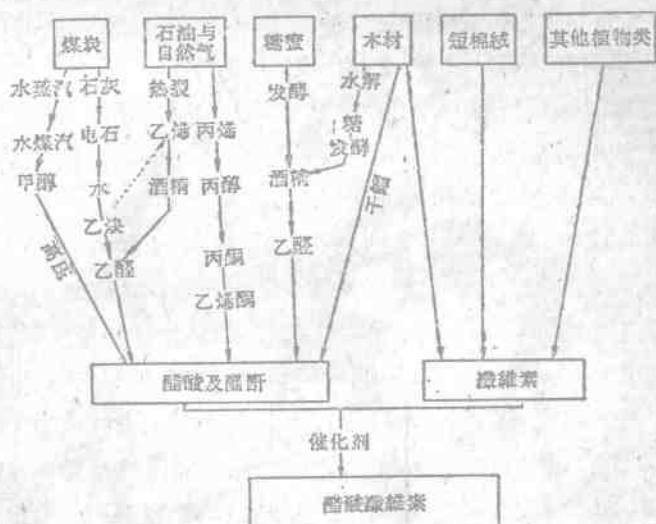


图 5 制造醋酸纤维素的原料来源

一、總 論

纖維素种类很多，主要采用短棉絨，这是一种由棉籽外壳剥下来的短絨，纖維較短而不能供作紡織之用，长度約在2~12毫米。自棉棵上采集下来的棉花，称为籽棉。籽棉中含有纖維和棉籽，由于棉花的品种不同，纖維和棉籽含量也都