

紡織染助劑的 化學和物理化學

(上 冊)

德·格·弗羅切爾著

汪 進 先 譯

香港金文書店出版

无锡轻工业学院

0393802

紡織染助劑的
化學和物理化學
(上冊)

德·格·弗羅切爾著

汪進先譯

圖書館

江南大學圖書館



91536027



香港金文書店出版

1975, 6,

**紡織染助劑的
化學和物理化學 (上)**

定價七元五角

譯者：汪進先
出版者：香港金文書店
九龍運動場道十五號地下
經售處：港澳及海外各大書局
承印者：大華印刷廠
九龍偉晴街七十號

版權所有·不准翻印

一九七五年六月

目 录



序 言	(9)
第一章 紡織纖維的結構和化学性質	(9)
第一节 纖維素纖維	(9)
一、纖維素纖維的結構	(9)
二、纖維素纖維的物理和化学性質	(11)
三、最重要的天然纖維素纖維	(13)
四、人造纖維素纖維	(14)
第二节 蛋白質纖維	(16)
第三节 合成纖維	(20)
一、聚合纖維	(20)
二、縮聚纖維	(22)
三、加成聚合纖維	(25)
第四节 矿物纖維	(25)
第二章 紡織纖維与加工溶液的相互作用	(26)
第一节 纺织纖維的吸水	(26)
第二节 纺织纖維在水溶液中的表面性质	(29)
一、表面张力、界面张力和潤湿性	(29)
二、紡織纖維在界面上的动电电位	(31)
第三章 表面活性物質	(32)
第一节 表面活性物质的结构	(32)
第二节 表面活性物质的分类	(33)
第三节 表面活性物质的溶解度	(34)
一、在水中的溶解度	(34)
二、表面活性物質分子在水溶液中的性能	(35)
第四节 表面活性物质的物理化学性质	(44)

二、聚酰胺纖維和其他纖維混紡制品染色的防染剂	(152)
第六节 剥色剂	(152)
第七节 保护纖維的助剂	(155)
第八节 某些染色方法所用的助剂及合成纖維和 玻璃纖維所用的助剂	(156)
一、不溶性偶氮染料染色助剂	(157)
二、含鉻染料染色助剂	(158)
三、纖維素纖維用盐基染料染色的助剂	(159)
四、合成纖維染色助剂	(160)
五、玻璃纖維染色助剂	(161)
第五章 印花助剂	(163)
第一节 染料分散剂和溶剂	(163)
第二节 糊料	(164)
一、淀粉及其衍生物	(165)
二、树胶	(166)
三、角豆树种子的粉	(166)
四、由地衣和水草制得的粘液	(167)
五、蛋白質	(167)
六、纖維素衍生物	(167)
七、聚乙烯衍生物	(168)
八、矿物糊料	(168)
第三节 拔染剂	(168)
第四节 防染印花	(169)
第五节 防止生成泡沫的助剂	(170)
第六章 洗滌剂和缩绒剂	(171)
第一节 用于洗毛的洗滌剂	(171)
第二节 用于染前淨化和染色时的洗滌剂	(173)
第三节 坚牢染料染色后处理用的洗滌剂	(174)
第四节 天然絲的精练	(174)

一、降低水的表面张力或水同纖維的界面张力	(44)
二、潤湿作用	(49)
三、表面活性物質对界面上纖維的动电电位的影响	(51)
四、表面活性物質的分散作用	(52)
五、表面活性物質的洗滌作用	(60)
六、利用表面活性物質賦予纖維柔軟性	(79)
七、表面活性物質的起泡能力	(79)

第五节 表面活性物质的化学结构与物理化学作用

的关系	(80)
-----------	--------

一、表面活性物質分子的疏水部分的鏈长对物理化学性質的影响	(81)
二、支鏈的影响	(82)
三、通过芳香环結合的亲水基对表面活性物質性質的影响	(85)
四、亲水基对表面活性物質性質的影响	(86)
五、用于中和阴离子表面活性物質的碱的意义	(88)

第六节 表面活性物质化学

一、簡史	(89)
二、阴离子表面活性紡織助剂	(90)
三、阳离子表面活性紡織助剂	(120)
四、非离子表面活性紡織助剂	(128)

第四章 染色助剂

第一节 潤湿剂	(138)
第二节 用于溶解染料的助剂	(140)
第三节 勻染和透染助剂	(142)
第四节 改进直接染料染色牢度的方法	(146)
一、染色后用阳离子表面活性剂处理	(146)
二、染色后用阳离子树脂处理	(149)
第五节 防染剂	(151)
一、防止直接染料上染羊毛的助剂	(151)

第五节 缩绒剂	(175)
第七章 煮練和漂白助剂	(177)
第一节 煮練助剂	(178)
第二节 漂白助剂	(181)
一、漂白溶液的潤湿剂	(181)
二、稳定剂	(181)
三、螢光增白剂	(182)
第八章 絲光助剂	(185)
第一节 苯酚类的絲光助剂	(186)
第二节 不含苯酚的絲光助剂	(186)
第九章 炭化助剂	(188)

序 言

我在接受出版社关于编著本书的建议，以简要的篇幅及初级化学工作者和染整工程师易懂的形式来说明助剂的化学结构及其作用之间的相互关系时，懂得这只有把题目限制在一定的范围内才是可能的。因此，本书主要着重于讨论纺织工业用助剂的化学和物理化学问题。本书指望读者是熟悉纺织材料准备和染整的一切过程并在化学和物理领域内有很好修养的。

本书上册开始简述最重要的纺织纤维。在第一章中没有引证文献，因为什维尔德特涅尔工程师的专门著作已说明过这个问题。在简述纺织纤维与加工溶液的相互作用以后，接着是上册的主要部分——讨论表面活性物质的物理化学和化学，大部分的和最重要的纺织助剂都属于表面活性物质。在这一部分中很注意在各种条件下表面活性物质的溶解度的理论概念，因为在这个领域内最新研究的知识能帮助我们了解各种现象的相互联系。

然后叙述用于染色、印花、羊毛洗涤和缩绒、煮练、漂白、丝光、炭化的助剂。

编写此书时不能完全避免重复，但尽量减少。本书主要注意了助剂的结构及其作用之间的相互关系，而实际说明只是为了帮助了解所讨论的化合物的作用。书中列举的商品只作为例子，是远远不够完备的，列举的次序是任意的，和它的价值无关。在下册中也以这样的态度来叙述纤维的给油剂和上油剂、上浆剂、退浆剂及广义的整理剂。

我希望这本书，即使不能使所有的读者满意，但也能成功地

说明在应用助剂时所发生的物理和化学过程之间的联系。如果本书将有益于广大的工程技术界并对化学工作者和工程师在他们的工作中有所帮助，则我的任务就完成了。

格·弗罗切尔

卡尔·马克思城 1954年11月

第一章 紡織纖維的結構和化學性質

紡織材料主要是由纖維素纖維、蛋白質纖維、合成纖維和礦物纖維制成的。

纖維素纖維 棉、木棉、韌皮纖維（亞麻、大麻、苧麻、黃麻）都属于天然的纖維素纖維；長絲和短纖維形式的粘膠纖維、銅氨纖維、醋酸纖維，都属于人造的纖維素纖維。

蛋白質纖維 羊毛和蠶絲是天然的蛋白質纖維。酪素纖維、花生纖維、玉蜀黍纖維和大豆纖維都属于人造的蛋白質纖維。

合成纖維 属于聚合纖維的有：聚氯乙烯纖維、聚偏二氯乙烯纖維、聚乙烯纖維、聚丙烯腈纖維、四氟乙烯纖維。属于縮聚纖維的有：聚酰胺纖維和聚酯纖維（替綸）。属于加成縮聚纖維的有：聚氨酯纖維。

礦物纖維 玻璃纖維和石棉纖維。

第一节 纖維素纖維

一、纖維素纖維的結構

一切天然的和人造的纖維素纖維，除醋酸纖維以外，主要是由天然的或再生的纖維素组成的。纖維素分子含有不同数目（从200~3000）的葡萄糖剩基，彼此主要以貳鍵连接。一般认为葡萄糖分子具有环状结构（六环葡萄糖环）。

天然的和人造的纖維素纖維都是高分子聚合物。它们的聚合度（以貳鍵连接的葡萄糖环的数目）按其来源和处理方法而有较大的差别。

各种纖維素纖維的聚合度

纖維种类	平均聚合度
棉.....	2000~3000
苧麻.....	2500~2800
亚麻.....	2500
粘胶.....	200~ 600
銅氨纖維.....	400~ 600
醋酸纖維.....	200~ 300

一种纖維的巨分子的大小近于平均聚合度，而有或多或少的差异。巨分子在纖維内的分布不是无秩序的，而是形成许多结晶区（微晶体），其中巨分子彼此平行地定向排列。在天然纖維和高度定向的再生纖維中，结晶区主要是顺着纖維轴分布的。无定形区处于各个自身连接的结晶区之间，其大小在很大程度上决定着纖維素纖維的纺织化学性质。

巨分子的聚合度和定向度对纖維素纖維的横向强度有重大影响。

如上所述，葡萄糖环在纖維素分子中自身以甙键连接。但根据纖維素的水解和氧化破坏的情形可以看出，在葡萄糖环之间还存在着少许其他种类的键，这种键更容易分解。这些键的性质尚未完全确定。大约经过每500个葡萄糖分子，这些弱点就有规律的重复出现。在天然纖維素中发现这些弱点的分布是有规律的，而在再生纖維素中其分布是无规律的。例如，棉纖維素在聚合度降低至低于500时，变得十分脆弱，这是由于较弱的键发生分解而使纖維横向断裂。但聚合度低于500的再生纖維就沒有这样的脆性，因为在再生纖維中较弱的键是无规律地分布的，纖維在横向不会断裂。

再生纖維的结构还在其它方面不同于天然纖維，它们的结构大多是比较无定形的，分子的定向度较低。与再生纖維具有同样聚合度的天然纖維，其膨化度较小，在潤湿状态下的强度较高。分解到与再生纖維同样聚合度的棉纖維素，在碱中溶解较少。

天然纖維与再生纖維之间的这些差别是天然纖維特殊的结构

所引起的，这种结构与它的生长条件有关。天然纖維的原纖維具有螺旋形的结构，这种结构甚至在纖維素巨分子中也能发现。当天然纖維溶解时，这种螺旋形的结构就消失。

二、纖維素纖維的物理和化学性質

(一). 在水中的膨化 纖維素纖維在水中有不同程度的膨化，水能透入纖維的无定形区。吸水是借助于副价力，特别是借助于纖維素的羟基而发生的。由于结晶区的特殊分布，纖維主要在横向膨化。膨化程度决定于分子的聚合度和整列度以及在纖維中游离羟基的数目。因此，再生纖維素纖維的膨化度大多比天然纖維的膨化度要大。由纖維素衍生物（纖維素醋酸酯）制成的纖維的膨化度较小，因为其中部分羟基已被封锁。在空气中纖維吸收不同的水份，在空气正常湿度下再生纖維素纖維和羊毛含湿较大（12~15%），而棉（7~8%）和醋酸絲（6%）含湿较小，合成纖維含湿最小。

(二) 在碱溶液中的膨化 在碱溶液中纖維素的膨化比在水中大得多。在浓于10%的烧碱溶液中膨化从无定形区转到结晶区。这种膨化被用于絲光过程中。纖維素纖維在碱中具有不同的溶解度，其大小决定于纖維的种类和碱的浓度。再生纖維素纖維比天然纖維在碱中溶解较多（图1）。再生纖維素纖維的溶解度随温度降低而剧烈提高（图2）。

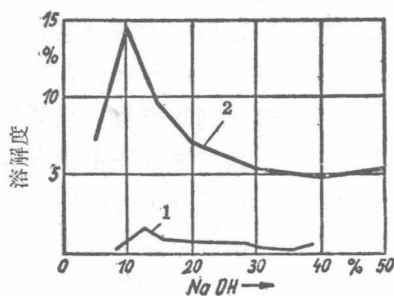


图1 再生纖維素和天然纖維素在烧碱溶液中19°C时的溶解度（根据拉特和台尔·庫伊尔的资料）

1—棉纖維素； 2—再生纖維素

(三) 在其他试剂中的膨化 在铜氨溶液中纖維素

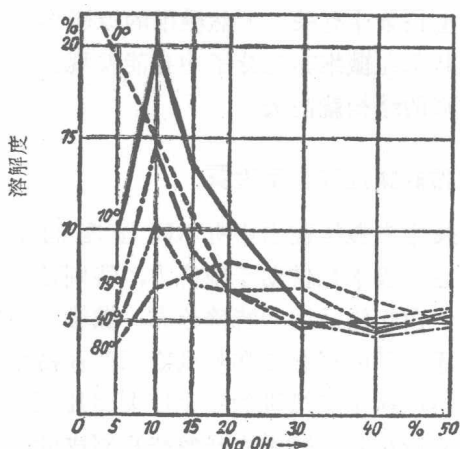


图2 再生纖維素的溶解度与烧碱溶液的浓度和温度的关系 (根据拉特和台尔·庫伊尔的資料)

纖維膨化并溶解。此时不仅再生纖維素，而且天然纖維素也完全转变为溶液。纖維素铜氨溶液可用于制造铜氨絲，用于分析目的 (測定聚合度) 及作为浆料。某些有机碱例如乙二胺能使纖維素膨化，而其他象乙二胺与铜的化合物及各种季銨碱那样的有机碱则能使纖維素溶解。

(四) 酸的作用

纖維素分子中的葡萄糖甙键是缩醛键，它对碱处理相当稳定，但容易被酸分解。在强酸 (无机酸) 作用下，甙键断裂特别快。提高温度能促进这种作用，能使纖維素分子断裂直到变为葡萄糖。水解纖維素的还原能力随着它的断裂程度的提高而增加，因为在六环葡萄糖环分解并与水化合时生成醛基。有机酸的作用很弱。

(五) 氧化剂的作用 在氧化剂作用下纖維素会发生显著的变化，因为在纖維素分子中含有容易氧化的基团。同时可能发生甙键的分解，造成分子的截短。因此生成的氧化纖維素是很复杂的产物。因为纖維素纖維在染整加工中要经受氧化剂的处理，为了避免它的损伤，这种加工过程必须十分小心。

(六) 纖維素醚和酯 纖維素中有反应能力的羟基可与酸及醇作用生成酯和醚。反应产物根据酯化或醚化组分的种类及取代程度而具有不同的性质。最重要的无机酸酯是硝酸酯 (硝酸纖維素)，可用于制造软片、硝化纖維漆、无烟火药等。醋酸酯是纖維素与有机酸生成的最重要的酯，用于制造醋酸纖維 (长纖維和

短纖維)、軟片、清漆、膠合劑和上漿劑。

纖維素黃酸酯用于製造粘膠長纖維和短纖維。

纖維素醚根據引入分子中的烴基數量的不同而分為可溶於水的和不溶於水的兩種。水溶性的纖維素甲醚，與纖維素羥乙酸钠（碱纖維素用一氯醋酸鈉醚化的產物）一樣，可用作增稠劑和重要的上漿劑。此外，纖維素羥乙酸钠在洗滌劑工業中還是很重要的“污垢載體”。

三、最重要的天然纖維素纖維

（一）棉 棉纖維是棉籽的單細胞茸毛。細胞內腔在纖維生長時充滿原生質；在干涸時纖維形成具有螺旋形扭轉的扁平帶狀，橫截面呈腎狀。棉纖維的壁被一層不含纖維素的角質層所保護，按格斯的文獻，認為這一角質層最可能是由類脂化合物組成的。棉纖維的橫斷面表明它是層狀結構的。每一層的成份和結構都不同。其基本單元是由微晶體形成的原纖維組成的。

在化學組成方面未經處理的棉纖維含有83%以上的纖維素，以及半纖維素、果膠物質、含氮物質、脂肪、蠟質和礦物質（灰分）。

（二）韌皮纖維 韌皮纖維是植物的莖和葉子的組成部分，必須預先經化學和物理加工，將纖維從莖和葉子中分離出來，象從植物中得到的棉纖維那樣實際適用於紡紗。

亞麻、大麻、黃麻和苧麻屬於從莖中得到的韌皮纖維；馬尼拉麻、劍麻和綫蘭屬於從葉中得到的韌皮纖維。韌皮纖維與棉有很多不同，它們不象棉那樣是單細胞組成的，而是由多細胞組成的。在韌皮纖維初步加工時必須使連接纖維素細胞間的果膠中間層不受破壞。但在棉化^①過程時卻要使工業纖維分離為單纖維素

① 譯者注：棉化過程是指將韌皮纖維變成似棉物質的機械化學處理過程或生物物理機械加工過程。

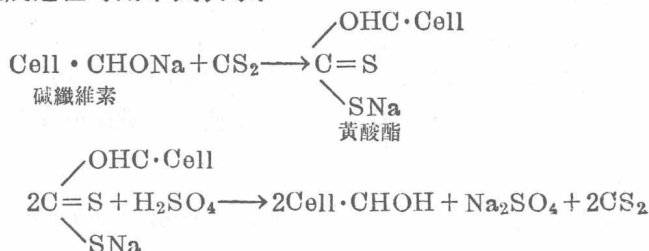
纖維。上列韌皮纖維的初步加工採用不同的方法：水浸漬法，細菌法和化學加工法（酸處理）。在這些加工過程中必須有機械加工（揉麻、打麻，梳理），借以將纖維素纖維束從莖的其它部分中分離出來。

韌皮纖維含有不同量的纖維素，亞麻和苧麻中纖維素含量最高。此外尚含有果膠、木質（黃麻中木質特別多）、蛋白質、澱粉和糖類。初步加工進行得愈好，則在韌皮纖維中非纖維素雜質的百分含量愈少。

四、人造纖維素纖維

生產人造纖維素纖維主要應用木材纖維素和軋棉工廠的廢料（棉絨）。這種原料經化學處理和在適當的溶劑中溶解後，經噴絲頭紡絲並在凝固浴中凝固而再得到纖維素纖維（再生纖維：粘膠絲和銅氨絲）；或者用醋酸酯化轉變為溶于有機溶劑的纖維素醋酸酯，並將其溶液壓過噴絲頭，所形成的絲條借溶劑的蒸發而凝固（醋酸絲干紡法）。

（一）粘膠長纖維和短纖維 粘膠纖維在人造纖維素纖維中占主要地位，它的製造方法是將纖維素用燒鹼處理，使其變成鹼纖維素。然後在二硫化碳的作用下得到纖維素黃酸酯，將它溶于燒鹼中而得粘膠溶液。在纖維素分子受到一定的《熟成》作用後，將粘膠溶液壓過噴絲頭，使它進入酸性凝固浴中。凝固浴大多含有硫酸氫鈉和其他硫酸鹽，如硫酸鋅、硫酸鎂和硫酸銨。粘膠纖維生成過程可用下式表示：





实际上反应是很复杂的。工业的黄酸酯是一种复杂混合物，其中含有纤维素黄酸酯钠盐、未反应的纤维素、二硫化碳和烧碱的反应产物，以及在《熟成》过程中生成的黄酸酯的皂化和水解产物等。

刚凝固的丝在湿态可以抽伸，并达到较高的结晶整列度。纺丝后将纤维充分洗涤，并用硫化钠或亚硫酸钠溶液处理，借以脱硫。长纤维必须再用油或脂肪或它们的乳化液处理。

为了得到短纤维，需将长纤维切断，然后使它具有的卷曲度并上油。

(二) 铜氨丝 制造铜氨长纤维和短纤维时，将棉绒或不含半纤维素和其它杂质的最纯净的纤维素原料溶于铜氨溶液中，得到深蓝色很粘的溶液，按抽伸纺丝法制造铜氨纤维。喷丝头孔径相当大，丝条直接落入水中，在水中逐渐凝固并受到凝固浴流的强烈抽伸。含铜的软丝条再进入硫酸浴，在其中脱去铜并完成凝固作用。铜氨丝不同于粘胶纤维，它具有更高的强力和弹性。但铜氨纤维的生产成本很贵，因此生产量大约是粘胶丝产量的10%。

(三) 醋酸丝 生产醋酸丝主要采用棉短绒和最纯净的纤维素原料。它们在醋酸酐作用下在醋酸和浓硫酸存在下生成含有62.5%乙酰基的纤维素三醋酸酯。但三醋酸酯不便于得到纤维，因此用硫酸和醋酸将它部分皂化，成为含有53~55%乙酰基的产物。将得到的溶液倾入稀醋酸中，醋酸酯就析出。为了纺丝将纤维素醋酸酯溶于含有一定分量的水或醇的丙酮中。将溶液过滤后按干纺丝法制造纤维。干纺丝法可以实现高速度的抽伸，因此就不用进一步处理了。蒸发的丙酮用适当的设备进行回收。和再生纤维素纤维不同，醋酸纤维能熔化，并在各种有机溶剂中溶解或膨化。按湿纺丝法并在纺丝后部分皂化制成的“福尔基生”纤维具有特别高的强力。

醋酸纤维吸水量根据乙酰化程度而不同，但比再生纤维素纤维

维为少。由醋酸纤维制成的织物不易起皱,容易折叠形成柔和的折褶。

第二节 蛋白质纤维

羊毛和蚕丝是最重要的天然蛋白质纤维。动物蛋白质(乳酪)和植物蛋白质(大豆、花生、玉蜀黍蛋白质)可用于制造人造蛋白质纤维。

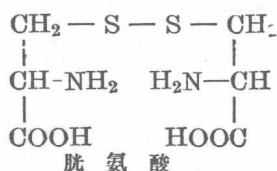
蛋白质是高分子化合物。各种氨基酸是蛋白质的组成成份。氨基酸和蛋白质都是两性的,它同时具有酸性和碱性,能与酸及碱生成盐。在蛋白质纤维工艺加工时,这种性质具有很大的意义。蛋白质成份内含有下列氨基酸:

乙氨酸 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 型的单氨基酸。属于这类的有:丙氨酸、丝氨酸、亮氨酸、异白氨酸、正白氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、缬氨酸、正缬氨酸和脯氨酸。

软氨酸 (α, ε -二氨基己酸) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$ 型的二氨基酸。属于这类的有精氨酸、鸟氨酸、组氨酸、色氨酸。

天门冬氨酸 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$ 型的单氨基二羧酸。属于这类的有谷氨酸和羧代谷氨酸。

含硫氨基酸:蛋氨酸、胱氨酸、木氨酸、今可豆氨酸。



最后一类氨基酸彼此相互连接,并与其他原子团借硫键或二硫键连接。在蛋白质中氨基酸是以缩氨酸键相互联结的,而且位于 α 位置的氨基或亚氨基与羧基结合成酰胺键,形成多缩氨酸