

利用羧基甲基纖維素(C.M.C.) 和木醣漿上漿

上海国棉十四厂 編 著
上海国棉十五厂

科技卫生出版社

目 录

羧基甲基纖維素(C.M.C.)之部	1
前言	1
一、C. M. C. 的一般概念	2
二、C. M. C. 的性能及用途	6
三、C. M. C. 的制造	8
四、C. M. C. 的原料及成品分析	14
五、淀粉上漿的一般理論	20
六、利用 C. M. C. 进行室溫上胶	22
七、C. M. C. 与紡織工业單程化	26
八、C. M. C. 与織厂开窗生产	34
九、几种运用 C. M. C. 的方式及試驗数据	36
十、运用 C. M. C. 处理經紗之經濟意义	42
木醣漿之部	45
前言	45
一、木醣漿之性能	46
二、漿料成分及調合方法	47
三、上漿操作	48
四、漿紗質量試驗情况	50
五、織造情况	50
六、經濟效果	52
七、木醣漿坯布对加工厂之关系	54
八、使用木醣漿上漿之好处	54
九、經驗教訓	55
十、存在問題及改进意見	56
十一、結論	57

羧基甲基纖維素(C. M. C.)之部

前 言

在总路綫的光輝照耀下,上海国棉十四厂在这一天等于二十年的偉大时代里,提出了以羧基甲基纖維素液处理經紗来代替过去的漿紗,并且利用羧基甲基纖維素易溶于水和能与空气起平衡作用的二个特点,来解决漿紗上四个問題,即第一,在節約紡織工业上漿用粮上說,羧基甲基纖維素完全可以代替淀粉,因此就以紡織工业为例,如果年产量以 23,500 万匹計算,在第二个五年計劃期內,紡織业就可節約粮食 293,750,000 斤,若在全国其他工业同样可以以羧基甲基纖維素来代替淀粉,則節約粮食的意义将更大。第二,解决了室温上胶,由于羧基甲基纖維素能溶于水,不需加热,用冷水調和就可以应用,因此打破了过去漿槽温度掌握 95°C 的常規,改善了职工的劳动保护,也節約了煤。第三,为單程化創造了条件,首先調漿工作大大地簡化,因此为簡經漿联合机創造了条件,另外由于易溶于水,在印染厂退漿过程也相应地簡化了。第四,可以开窗生产改善劳动保护。由于羧基甲基纖維素能与空气起平衡作用,因此可以在經軸不發霉的情况下,适当提高回潮到 15% 左右,在織造过程中能很快放湿,因此在正常情况下布机車間可以开窗生产,不受温湿度的限制,大大地改变了車間內的空气。

在目前来看,以上四个問題基本上是达到了要求,但由于时

間侷促，还有待于紡織科技界共同研究討論進一步完善。

关于羧基甲基纖維素的应用于紡織方面，在第一次世界大战德国已經采用，到1946年以后，各国对羧基甲基纖維素的应用已很广泛，我国在1957年才試制成功，国内外对羧基甲基纖維素，在紡織工业中一般是作为和浆成分，应用于浆紗机上，而国棉十四厂在这个基础上进一步的加以运用。

利用羧基甲基纖維素液处理，在目前看来成本比原来要超过一倍，但必須看到我們化学工业的發展前途，在第二个五年計劃中，党和国家已把化学工业提到首要地位，目前羧基甲基纖維素每公斤是15元，但根据資料查考日本每公斤成本約在4元左右，我国地大物博，再加全国人民的干劲，我們深信在化学工业全体同志的努力下，羧基甲基纖維素的成本会大大的降低的，由于羧基甲基纖維素的原料是纖維素，而紡織厂中的破仔、地脚花等物均可应用，只要能得到必要的化学原料，那末紡織厂就可以自己制造，成本可以比市面上降一倍，与目前浆料成本基本上可取得相似，因此本書也介紹了制造羧基甲基纖維素的方法，特別还介紹了土方法，以便就地取材，全面开花。

在大跃进的时代里，我們相信用化学处理方法应用于紡織工业上，在目前还仅仅是开始，将来必然会有更好更完善的方法来处理經紗，讓我們互相學習，互相帮助，取長补短，共同提高，为实现党的总路綫而奋斗。

一、C. M. C. 的一般概念

羧基甲基纖維素即 C. M. C. 系 Carboxy Methyl Cellulose 的縮写。在日本又名乙二醇酸鈉纖維素。第一次世界大战末期德国詹生(Janson)發明了 C. M. C. 当时并未引起重視。直至

1946 年以后，此产品才逐渐发展起来，用途亦日见广泛达七十余种之多。可应用于纺织、印染、造纸、医药、食品、油脂、石油掘井、塑料橡胶等方面。按目前发展趋势看，使用方面尚在不断扩大中。苏联二十次党代大会曾指出要大量发展化学原料，以便在第六个五年计划期内完全替代工业用的食品；目前苏联的许多工业部门淀粉及其他食品的代用物是羧基甲基纤维素以及羧基乙基纤维素等水溶性的纤维素醚类。这一指示和方向是完全正确的。近来我国对 C. M. C. 也进行了研究，五八年上半年在上海赛璐珞工厂已小量投入生产。当初是应二机部电子管工厂之要求而生产的，但很快就扩大到其他工业部门，首先是纺织工业部门，由于 C. M. C. 在目前尚属小量生产，机械设备简陋，原料售价大，成本比较高；因而纺织厂使用并不普遍，一般仅在高支纱的调浆成分中和用少量，或应用于人造纤维的上浆工作上，作了小量试验，未曾大量使用。上海国棉十四厂，在局和棉纺公司的指示和具体帮助下，利用 C. M. C. 处理经纱，研究废除浆纱工序初步获得成功，这不但节约了大量粮食用煤和浆纱设备建造维修费用，更重要的是在纺织技术上引出了新的道路，提出了纺织从业人员长期向往研究的革新项目，如织造工艺单程化、室温上胶、织机开窗生产等问题。为筒经浆联合机的设计工作提供极有利的条件，引起了纺织工程界的关心和重视，这一期间内反映了二个共同性的问题，亟待解决；即是各厂考虑自行制造 C. M. C. 和 C. M. C. 在纺织工业上新的应用问题现在我们先介绍有关 C. M. C. 的知识，包括一般概念、制造、性能以及原料成品的分析。其次介绍 C. M. C. 在纺织工业上新的应用，具体说来即单程化、室温上胶、开窗生产等。最后述及纺织技术的发展趋势。应该特别指出，本书所介绍的仅是一些基本

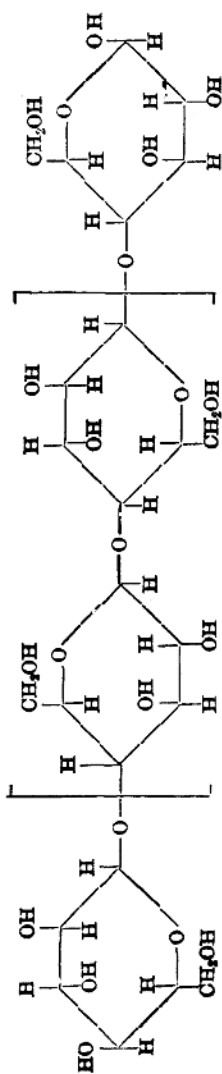
理論和工厂生产实践的彙集，不能作为定論，其中很多項目是需要大家进一步探索 and 研究的。

从目前情况来看，O. M. C. 似乎还是新的东西，应用于紡織經紗上漿是比较理想的。但很快地将有更能符合織造工艺要求的化学原料来代替。

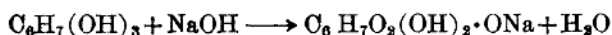
纖維素可以分为纖維素酯类和纖維素醚类两种。O. M. C. 属于纖維素醚类。制造O. M. C. 时首先將纖維素經過碱处理成为碱纖維素，再經一氯醋酸醚化而成。亦可用纖維直接加碱和一氯醋酸醚化而得，在制造低粘度及高代替度的产品时往往用此法。

纖維素是一种高分子化合物。系統化的研究工作，仅有 40~45 年的历史。关于纖維素的结构至今尚未有一个統一完整的理論，可足以解釋近年来所获得的大量新的实验数据，O. M. C. 的原料为棉纖維，木浆等。目前国内以棉纖維作为制造 O. M. C. 的原料，而紡織厂所以要建立 O. M. C. 工場，主要亦是使廢棉利用达到最理想的程度。纖維素的分子结构如右：

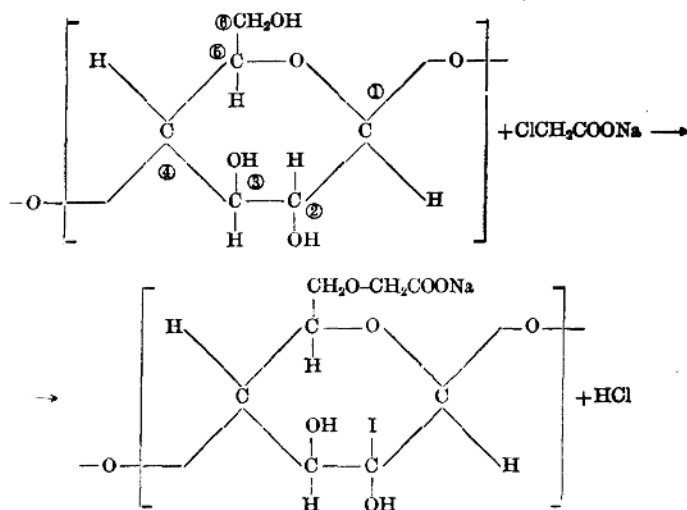
由于纖維素大分子中有醇羟基存在，使纖維素能与各种试剂，特别是与碱



以及其他有机无机碱类相互作用,纖維素經苛性鈉处理,纖維膨潤,物理性質与化学性質均有所改变:形成碱纖維素其反应能力也有提高,这种处理使纖維素的羟基与苛性鈉相結合,为纖維素的醚化反应創造有利条件。纖維素与碱的作用可以下式表示:



我們研究一下醚化反应,如上所述纖維素可分为两类,一是酯类,一是醚类。纖維素酯化反应或醚化反应之所以得以进行,主要原因在于纖維素基环里有羟基存在。在制备酯的情况下,羟基上的氢为酸根所取代;在制备醚时,羟基上的氢为醇基所取代。制造 C. M. C. 之反应过程属于后者,其反应式如下:



纖維素基环上有三个 OH 根,在醚化反应中并不是三个羟基均为醇基所取代,最先被取代的是第六个碳元素上的羟基,其次在第二个碳元素上的羟基,而第三个碳元素上的羟基最不易被

取代。代替度即表示取代羟基的程度，又名醚化度。当纖維素分子的三个羟基有 0.4 的氢氧根被羧基甲基所取代，即可溶解于水。C. M. C. 因其代替度的不同其性能亦不同。可分为（1）高代替度——代替度 1.2 以上，溶于有机溶液中。（2）中代替度——代替度 0.4~1.2，溶于水中。（3）低代替度——0.4 以下，溶于碱溶液中。

紡織工业上应用的是中代替度的 C. M. C.，决定醚化反应之主要条件是成分比例、液碱濃度、反应温度与反应时间。

二、C. M. C. 的性能及用途

1. 性能

（1）白色粉状，无味、无臭、无害，易溶于水，并形成透明粘胶状，溶液为中性或微碱性，可長期保存，受到热及光亦是安定的。

（2）具有优越的分散和結合力。

（3）具有若干吸湿性，与大气中的湿度可作平衡作用，并有交换水分的作用。

（4）水溶液可作油/水、水/油型的乳化剂，对油脂及蜡亦具有乳化力，是一种强力乳化剂。

（5）硫酸鉛、醋酸鉛、氯化鉄、硫酸亞鉄、重鉻酸鉀、硝酸銀、氯化亞錫等重金屬盐类，对 C. M. C. 能产生沉淀影响，将以上的盐类配成 5%，10%，25% 水溶液与同体积的 2% C. M. C. 溶液相混和，則将得到沉淀，但除醋酸鉛外，仍能重溶于氢氧化鈉溶液中，而其中鉛、鋇、鉄及鋁等沉淀物極易溶于 1% 氢氧化鈉溶液内。

利用 C. M. C. 水溶液对重金屬盐类的变化而制成防水性

的用品。

(6) 有机及无机酸的溶液能使 O. M. C. 溶液沉淀, 溶液沉淀的 pH 值如下表:

酸 的 名 称	濃 度 %	最后的 pH 值	观 察 现 象
盐 酸	10	0.4	混濁, 細微沉淀
硫 酸	10	0.4	混濁, 細微沉淀
酒 石 酸	50	1.06	混濁, 細微沉淀
檸檬 酸	50	1.3	混濁, 細微沉淀
醋 酸	10	2.2	无 沉 淀
丹 宁 酸	20	4.1	无 沉 淀

以上的試驗是用 2% O. M. C. 溶液, 与同体积的上列濃度的各种酸类相結合, 根据观察 pH 在 2.5 时, 已开始有沉淀现象, 因此 pH 2.5 可認為是临界点。

(7) 对于鈣或鎂及食盐这一类的盐类, 均不生沉淀, 但粘度要降低。

(8) O. M. C. 粘度的范围根据用途的不同, 在制造时可以分为三种:

①高粘度——1% 的水溶液在 2000 C. P. S. 以上。

②中粘度——2% 水溶液在 300~600 C. P. S.

③低粘度——2% 水溶液 25~50 C. P. S.

O. M. C. 水溶液在室温下, 粘度的稳定性是不变的, 但長期間加温在 80°C 以上, 粘度能逐漸降低。

(9) O. M. C. 与其他水溶性胶、軟化剂及树脂, 均有相溶性, 如与动物胶、二甲氧基二甲基脲凝胶(Jelatin)、甘油、乙二醇、阿拉伯胶、轉化糖、果胶、山梨醇、黃耆胶及可溶淀粉等, 均能相溶。又与乳絡素、三聚氰氨甲醛树脂与已二醇的化合物、脲甲醛已二醇化合树脂、甲基纖維、聚乙烯醇、水玻璃、磷酸三乙脂亦

能相溶,但程度稍差。

(10) O. M. C. 制成的薄膜在室溫內,浸漬在下列溶液內 24 小时,可无变化,阿西通、苯、醋酸丁脂、丁基纖維溶剂、四氯化碳、蓖麻油、玉米油、乙醇、二氯乙烷、汽油、甲醇、醋酸甲脂、甲基纖維溶液、甲基乙基酮、花生油、甲苯、松节油和二甲苯等。

(11) O. M. C. 薄膜在紫外光綫照射 100 小时,仍无变色、变脆情况。

(12) O. M. C. 本身形状如細粉,或粗粒,甚至纖維状况,与其物理化学性并无关系,其成品的形成是經過磨粉加工,或不加工而成。

2. 用途

O. M. C. 的用途極為广泛,茲略举其在紡織、印染工业上的用途如下:

利用它的高粘度及薄膜生成的性能,应用于上浆,上光潤滑等。O. M. C. 的印花浆应用于醋酸纖維的紡織品上最为相宜,因染料与高沸点的溶剂,如苯二甲酸二甲脂(D. M. P.)等,与水不易混和,用此可有悬浮作用,能得良好效果。又以浆料細膩滑潤,不起皺紋,皮膜强韌,富于撓性,浸透力强,染料吸收較少,可节省染料,并可防止吐色及印染漚出現象,色澤鮮艳显明,对于蚕絲及人造絲的上浆,能增加伸引性,防止断絲情况,紡織時亦可免除由于温度的关系,而产生不良影响,又因除去浆質極易,精煉加工等可节省热量及時間,并可防止發黃發霉,及虫、蚊、鼠噬等弊害。一般使用量約为 0.5%~2% 水溶液。

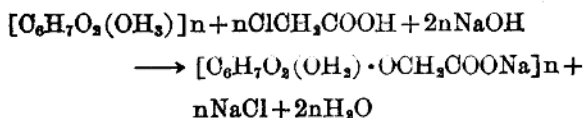
三、O. M. C. 的制造

O. M. C. 是产品的总称,視其用途不同分类很多,各国的

規格不一，前面已經提到按代替度的高低可分為三大類，但在相同的代替度上，又有各種粘度的產品。在不同的應用上要求又有不同。如應用於食品工業、醫藥衛生方面就必須是高純度的 O. M. C.，用於紡織工業上要求就可較低，故 O. M. C. 視其用途不同製造方法亦須相應改變。

我國目前以棉纖維經脫脂漂白作為原料，一般製造方法是將棉纖維浸漬於濃度為 36% 的苛性鈉溶液中，時間為 10 分鐘，溫度約 80°C，然後在壓力機上壓榨，壓力為每平方吋 2000 磅壓榨倍數為三倍。製成碱纖維素，在捏和機中切碎攪拌，以乙醇作為媒劑，數量為棉纖維的二倍。在拌和同時漸漸加入一氯醋酸溶液（一氯醋酸溶液的備制是以 50% 的一氯醋酸固體與 50% 濃度為 70% 的乙醇混和）進行醚化反應此時溫度將自行上升，必須嚴加控制，約在 35°C 左右。經 5 小時反應完畢，即系初製之 O. M. C. 在反應期間應取樣檢驗是否有游離纖維存在。初製的 O. M. C. 以稀鹽酸（30% 工業用鹽酸與 70% 乙醇混和）及乙醇中和洗滌，pH 在 6~8 之間，即可使用，但要製成粉劑尚需經過脫液壓榨，拉碎、乾燥、磨粉等工序。

O. M. C. 在蘇聯已稱為 KMII，紡織工業上所用系採用如下的製造方法：干棉絨、木漿纖維或切斷的粘液人造絲，用 50% 的氫氧化鈉溶液精制經過三小時變為成熟的碱纖維素，其後添加 50% 的氫氧化鈉溶液和一氯乙酸使其混合精制，反應按下列方程式進行：



醚化作用在室溫下進行，時間需 20~24 小時。工業用 O. M. C.

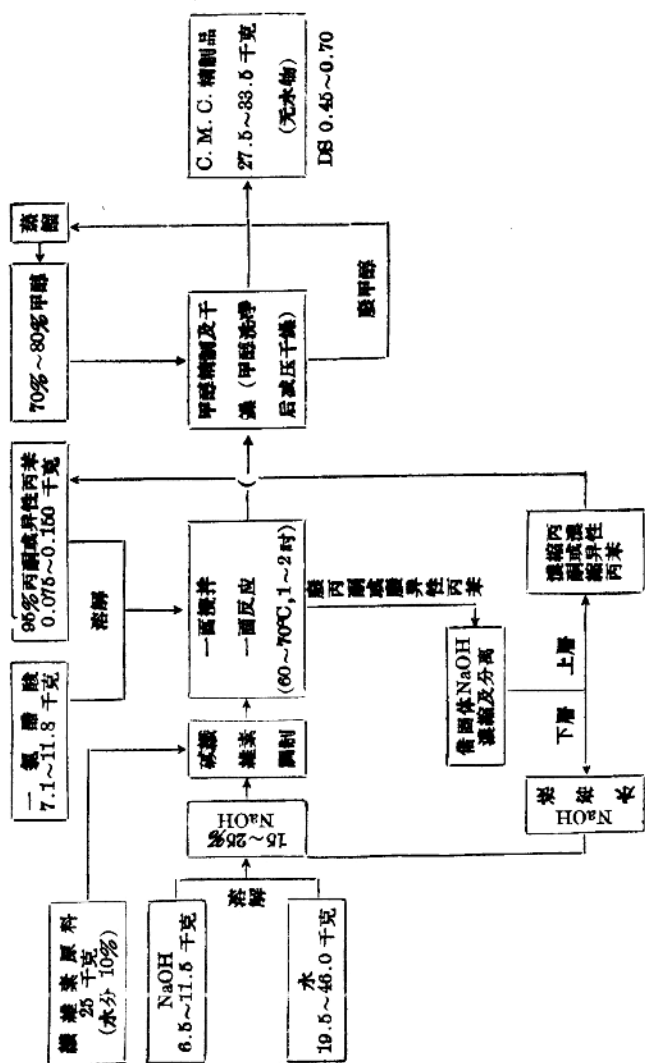


圖 1

制剂的定量分析証明其中含有：

羧甲基纖維素鈉盐	35~40%
水分	33~55%
氫氧化鈉(碱量)	0.36%

据文献所載,日本生产 C. M. C. 亦有相当長的历史,采用的一般方法有以下两种:

第一种方法是將纖維素原料浸于氫氧化鈉水溶液中,制成碱纖維素,再加一氯醋酸的有机溶剂溶液,加以攪拌醚化而成。其操作順序如圖 1 所示。

第二种方法是將氫氧化鈉及一氯醋酸的全量用适当量的水及有机溶剂溶解,然后投入粉末状或一片一片的纖維素原料,加以攪拌,采用这一方法不必預先制成碱纖維素,而是使浸漬膨潤及醚化在同一操作下进行,故又称为同时反应法。制造順序如圖 2 所示。

上面已經介紹了 C. M. C. 制造的一般方法,还有很多方法在这里不可能一一細述,但值得研究的是 C. M. C. 产品質量的控制問題,因为無論采用什么制造方法, C. M. C. 品質的均一性总是各个制造厂和使用部門所要求的。C. M. C. 的品質控制因素很多,正如同样紡織厂中的棉紗条干均匀、涉及面广、原料、操作、机械、工艺設計等各个方面都足以引起品質的波动。紡織工业用的 C. M. C. 制造順序問題如下:

1. 原料問題

在原料問題上主要有二点,由于棉纖維生長天数的不同,含纖維素百分率亦不相同。一般說来生長天数愈長,纖維素含量愈高,按苏联学者 Ципкина 的研究,棉纖維的生長过程中纖維素之含量之变化有以下規律。

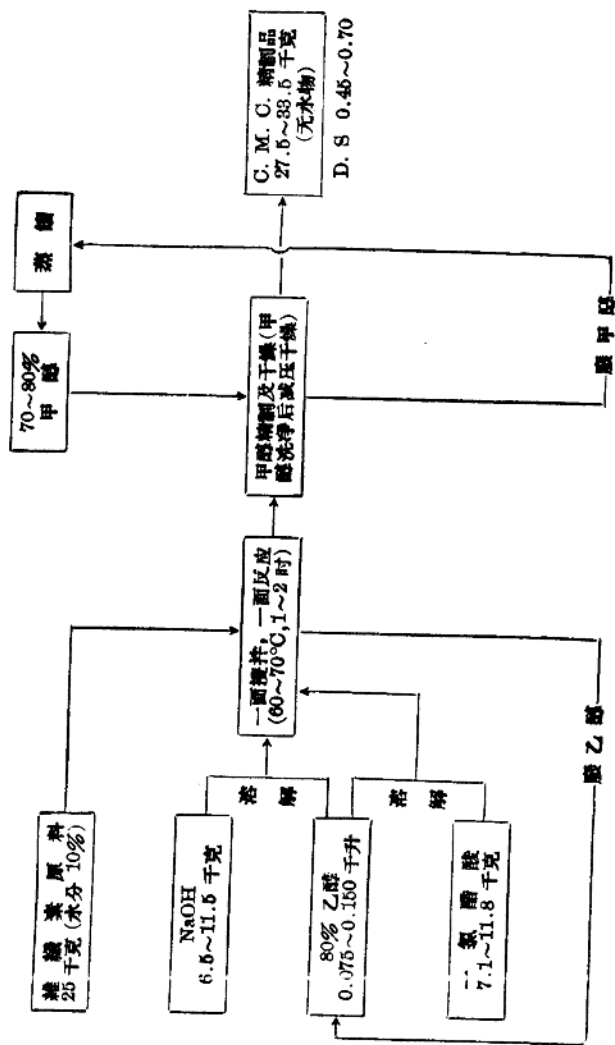


圖 2

生長天數	15	20	30	40	60	80
纖維素%	13.5	39.4	56.9	68.0	73.1	76.3

又因为棉纖維素在脫脂漂白处理上的不当,銅值增高(关于銅值,在原料成品的分析一节中将叙述)醚化反应亦有困难由于上述的原因,在制造 O. M. C. 的过程中,虽然在碱液濃度,反应温度,反应時間上力求一致,但产品质量尚有差异。有的制造厂在碱处理前将棉纖維混用,在磨粉时又经过混粉过程这是完全必要的。

2. 醚化問題

醚化反应之完善与否是 O. M. C. 品質控制的关键。反应系的成分必須准确配置,具体說来即 $C_6H_{10}O_5$, $ClOH_2COONa$, $NaOH$ 应保持适当与恒定。反应時間反应温度必須严格控制特别是捏和机中的温度控制更为重要。若有波动对产品质量影响很大。反应温度低,产品粘度高反应温度高,产品粘度低、捏和机的温度控制一般利用夹层。通冷水以降温,亦有通盐水的。有的制造厂 O. M. C. 粘度随季节而有变动,夏天制成之 O. M. C. 粘度特別低,相差达 200 C. P. S. 此主要原因是捏和机中醚化温度太高控制不住。在醚化过程中定期取样檢查其溶解程度是非常必要的。檢驗方法頗为簡便,只需从捏和机中取出試样少許,置于試管中,加水視其有无游离纖維存在。

我国以一氯醋酸作为醚化剂,国外有用一氯醋酸鈉的。一氯醋酸腐蝕性較强,醚化反应器(即捏和机)內必須以不銹鋼包复,但反应時間較短,一氯醋酸鈉腐蝕性較弱,但反应時間較長,制造高粘度的 O. M. C. 多用一氯醋酸鈉。有关醚化剂利用率提高問題,以及尽量抑制副反应問題,已引起化学研究工作者的

重視，過去日本及美國 Wyandatte 社均採用水媒法，據最近日本文獻所載，說明有機溶媒法較水媒法有許多優點，突出的一點就是可以節約高價的一氯醋酸鈉約 40~50% 主要原因是採用了有機溶媒法一氯醋酸利用率將由 50% 提高到 80% 我國目前以乙醇作為媒劑，但進一步研究這一問題還是非常有價值的。

四、C. M. C. 的原料及成品分析

我們要製造合乎使用要求，品質均一的 C. M. C. 原料成品的檢驗工作是很重要的一環，現將主要的分析方法加以敘述。

原料的分析

(1) 棉花粘度測定：

一般採用硝化法。方法是先稱取 60% 之發煙硝酸於一玻璃三角瓶中，徐徐加入 25% 之濃磷酸（85% 以上）混合後再加 15% 之五氧化二磷，即得硝化液。然後取約 1 克的棉花放置於干燥器中過夜。在 20°C 或以下之溫度將干燥之棉花放於硝化液中，約 5 分鐘，取出用壓榨法充分排除酸液，立即放在 50% 淡酒精中（酒精溫度 -10~-30°C）用此淡酒精沖洗數次，然後在 96% 酒精中沸煮 5 分鐘，取出擠干再煮沸，至少三次，然後取出置於干燥器中吸干之。將干燥之硝化棉稱 0.25 克溶於 100 毫升的丙酮中，待全部溶化後在粘度器中測定之。

(2) 纖維素之測定

主要測定 α . β . γ . 纖維素之含量，這一測定是粘液絲工廠原料分析中極主要的一部分，如原料中 α 纖維素含量過少，就不能符合粘液絲生產的需要，又 β . γ 之量不可過多，如過多則影響工藝過程，所以在工廠生產中每一批原料均需進行此項測定。

① α 纖維素之測定：

i. 取 8 克已知湿度的試样放入 250 毫升三角燒瓶內，保持 20°C 。

ii. 傾入 35 毫升的 17.5% 的純氫氧化鈉溶液。

iii. 再取 40 毫升(17.5%) 碱液，在 10 分鐘內分四次傾入，并加攪拌。

iv. 在 45 分鐘后傾入 70 毫升飽和食鹽水，澈底混和，并在古氏坩堝上過濾。

v. 用 25°C 蒸餾水 750 毫升洗滌（保留濾液供以下實驗之用）。

vi. 將濾渣浸在 10% 醋酸溶液內 10 分鐘，借以除去碱質，随后用蒸餾水洗淨酸液。

vii. 在 105°C 時干燥 6 小时，依湿度檢驗法算得干重。

② β -纖維素之測定：

i. 取上述濾液的一部份（將濾液稀釋成一定的体积，然后取出其中的一部分作實驗）。用甲基橙為指示劑，使呈微酸性后生成沉淀。

ii. 停放四小时，將 β -纖維素過濾（或用离心法）。

iii. 取一部分的濾液加入等体积的濃硫酸（比重 1.84）以及足量的 9% 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液。

iv. 將溶液煮沸 5 分鐘，使全部 γ -纖維素氧化。

v. 用 0.5 *N* 硫酸亞鐵銨滴去用剩的氧量，然后算得 γ -纖維素的含量。

③ β - γ -纖維素总量之測定：

i. 將上述濾液稀釋到一定体积后取出一部分，用处理 γ -纖維素相同的方法氧化。

ii. 濾去 γ 值求得 β 值。