



普通高等教育“十二五”部委级规划教材（本科）

天然纺织纤维 初加工化学

王春霞 季萍 主 编
刘 丽 张 伟 副主编





普通高等教育“十二五”部委级规划教材(本科)

天然纺织纤维初加工化学

王春霞 季 萍 主 编

刘 丽 张 伟 副主编

 中国纺织出版社

内 容 提 要

本书在介绍天然纺织纤维的化学性质、羊毛杂质、纤维素伴生物、丝胶及蚕丝杂质的化学性质的基础上,阐述了天然纺织纤维初加工化学的原理及工艺。内容包括毛纤维的洗涤和炭化、麻纤维的脱胶、绢纺原料的精练原理及工艺过程。另外,还介绍了天然纺织纤维初加工化学助剂的基础理论知识。

本书可用于高等院校纺织工程专业的专业课教材,也可供纺织企业相关技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然纺织纤维初加工化学 / 王春霞, 季萍主编. —北京: 中国纺织出版社, 2014. 3
普通高等教育“十二五”部委级规划教材. 本科
ISBN 978-7-5180-0105-7

I. ①天… II. ①王… ②季… III. ①天然纤维—纺织纤维—化学加工—高等学校—教材 IV. ①TS102

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 246108 号

策划编辑: 朱萍萍 秦丹红 责任编辑: 张晓蕾
责任校对: 寇晨晨 责任设计: 何 建 责任印制: 何 艳

中国纺织出版社出版发行
地址: 北京市朝阳区百子湾东里 A407 号楼 邮政编码: 100124
销售电话: 010-87155894 传真: 010-87155801
<http://www.c-textilep.com>
E-mail: faxing@c-textilep.com
官方微博 <http://weibo.com/2119887771>
北京通天印刷有限责任公司印刷 各地新华书店经销
2014 年 3 月第 1 版第 1 次印刷
开本: 787×1092 1/16 印张: 9.75
字数: 196 千字 定价: 35.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社图书营销中心调换

出版者的话

《国家中长期教育改革和发展规划纲要》中提出“全面提高高等教育质量”，“提高人才培养质量”。教高[2007]1号文件“关于实施高等学校本科教学质量与教学改革工程的意见”中，明确了“继续推进国家精品课程建设”，“积极推进网络教育资源开发和共享平台建设，建设面向全国高校的精品课程和立体化教材的数字化资源中心”，对高等教育教材的质量和立体化模式都提出了更高、更具体的要求。

“着力培养信念执着、品德优良、知识丰富、本领过硬的高素质专业人员和拔尖创新人才”已成为当今本科教育的主题。教材建设作为教学的重要组成部分，如何适应新形势下我国教学改革要求，配合教育部“卓越工程师教育培养计划”的实施，满足应用型人才培养的需要，在人才培养中发挥作用，成为院校和出版人共同努力的目标。中国纺织服装教育协会协同中国纺织出版社，认真组织制订“十二五”部委级教材规划，组织专家对各院校上报的“十二五”规划教材选题进行认真评选，力求使教材出版与教学改革和课程建设发展相适应，充分体现教材的适用性、科学性、系统性和新颖性，使教材内容具有以下三个特点：

(1) 围绕一个核心——育人目标。根据教育规律和课程设置特点，从提高学生分析问题、解决问题的能力入手，教材附有课程设置指导，并于章首介绍本章知识点、重点、难点及专业技能，增加相关学科的最新研究理论、研究热点或历史背景，章后附形式多样的思考题等，提高教材的可读性，增加学生学习兴趣和自学能力，提升学生科技素养和人文素养。

(2) 突出一个环节——实践环节。教材出版突出应用性学科的特点，注重理论与生产实践的结合，有针对性地设置教材内容，增加实践、实验内容，并通过多媒体等形式，直观反映生产实践的最新成果。

(3) 实现一个立体——开发立体化教材体系。充分利用现代教育技术手段，构建数字教育资源平台，开发教学课件、音像制品、素材库、试题库等多种立体化的配套教材，以直观的形式和丰富的表达充分展现教学内容。

教材出版是教育发展中的重要组成部分，为出版高质量的教材，出版社严格甄选作者，组织专家评审，并对出版全过程进行跟踪，及时了解教材编写进度、编写质量，力求做到作者权威、编辑专业、审读严格、精品出版。我们愿与院校一起，共同探讨、完善教材出版，不断推出精品教材，以适应我国高等教育的发展要求。

中国纺织出版社
教材出版中心

前言

纺织加工中用到的化学知识较多,如高分子化学基础、合成纤维、纤维素纤维加工化学、蛋白质纤维加工化学、表面活性剂、浆料和黏合剂在非织造布中的应用等,内容很广,作为一门非专业主干课程承载不了这么多的内容。事实上很多内容在专门的课程中都有讲解,如高分子化学基础,合成纤维有专门的学科体系,浆料和黏合剂在其他专业课中都是主要的教学内容。

本书主要包括天然纤维的化学性质、天然纤维初加工用化学助剂、毛纤维初加工化学、麻纤维初加工化学、绢纺原料初加工化学五大部分,教材内容尽量避免与前、后续课程知识点的重复,在天然纤维的化学性质中,主要介绍与纤维初加工有关的化学性质,在天然纤维初加工化学中,在介绍初加工化学原理的基础上,强化了加工工艺的介绍。

本书由盐城工学院教材出版基金资助,由盐城工学院纺织服装学院教师编写,编写人员共同参与本书的策划和编写大纲的确定,全书最后由季萍和王春霞修改定稿。具体分工如下:

第一章天然纤维的化学性质由王春霞编写;第二章天然纤维初加工用化学助剂由季萍、王春霞编写;第三章毛纤维初加工化学由季萍编写;第四章麻纤维初加工化学由刘丽编写;第五章绢纺原料初加工化学由张伟编写。

除了上述执笔人员外,秦卫兵、林洪芹、马志鹏、吕景春、宋晓蕾、陆振乾、王玮玲、刘国亮、高大伟和贾高鹏等同志提供了有关资料和数据,袁淑军、毕红军、吕立斌和宋孝浜对本书提出了很多宝贵意见,在此一并致以谢意。

限于编者水平有限,本书内容可能有不够确切、完整之处,恳请读者指出。书中参考了其他教材和专业资料,在此对参考文献作者谨表示感谢。

编者

2013年10月

课程设置指导

课程名称:天然纺织纤维初加工化学

适用专业:纺织工程专业

总学时:40

理论教学时数:32

实验(实践)教学时数:8

课程性质:本课程为纺织工程本科专业的专业主干课,是必修课。它与《纺织化学基础》、《纺织材料学》、《纺纱工程》、《染整技术》等课程有密切的关系。

课程目的:

1. 掌握天然纺织纤维的化学性质及天然纺织纤维初加工用化学助剂的基本知识。
2. 掌握毛纤维、麻纤维、绢纺原料的初加工的主要工艺过程、设备及工艺参数。

课程教学的基本要求:

教学环节包括理论教学、实验教学、作业和考试。通过各教学环节,使学生掌握天然纺织纤维初加工化学的基本知识,提高学生分析问题、解决问题的能力。

1. 理论教学 32学时。教师按教学目的与要求进行授课,对教学的重点和难点进行充分研究并运用一定的多媒体手段辅助教学。

2. 实验教学 8学时。通过实验教学,使学生掌握实验所用仪器设备的操作方法,并得到天然纤维初加工实验技能的训练。每次实验后写出实验报告,根据所学理论知识对所得实验数据进行详细分析,对结果有较为全面的讨论。

3. 作业 每个章节教学完成后布置作业,作业尽量系统反映该章的知识点,要求学生按时完成作业,老师及时批改和讲评。

4. 考核 考试采用闭卷方式,题型一般包括填空题、名词解释、判断题、简答题和分析题。成绩评定:平时(出勤、课堂、作业)30%、实验10%、期末60%。

理论教学学时分配

章 数	讲授内容	学时分配
第一章	天然纺织纤维的化学性质	8
第二章	天然纺织纤维初加工用化学助剂	6
第三章	毛纤维初加工化学	6
第四章	麻纤维初加工化学	6
第五章	绢纺原料初加工化学	6
合计		32

实验教学学时分配

序 号	实验内容	学时分配
1	氧化剂对棉纱中纤维素纤维的作用	4
2	麻的氢氧化钠脱胶处理	4
合计		8

目录

第一章 天然纺织纤维的化学性质	001
第一节 纤维素纤维的化学性质	001
一、纤维素纤维的结构	001
二、纤维素纤维的化学性质	003
三、纤维素聚合度的测定方法	013
第二节 蛋白质纤维的化学性质	014
一、蛋白质的分子结构	014
二、蛋白质纤维的化学性质	018
第三节 天然纤维的电化学性质	024
一、天然纤维在溶液中的扩散双电层	024
二、动电电位的影响因素	025
习题	026
第二章 天然纺织纤维初加工用化学助剂	028
第一节 天然纺织纤维初加工用无机助剂	028
一、酸	028
二、碱	028
三、盐	028
四、氧化剂	028
第二节 表面活性剂基础知识	029
一、表面张力与表面自由能	029
二、表面活性剂的基本概念	030
三、表面活性剂的分类及作用	033
第三节 表面活性剂在天然纤维初加工中的应用	035
一、乳化作用及在初加工中的应用	035
二、润湿渗透作用及在初加工中的应用	038
三、抗静电作用及在初加工中的应用	039
四、洗涤作用及在初加工中的应用	039
习题	041

第三章 毛纤维初加工化学	042
第一节 毛纤维的生长及初步加工	042
一、羊毛的分类	043
二、羊毛的生长	044
三、羊毛的初步加工	044
第二节 羊毛的杂质及其性质	045
一、羊毛脂的成分及其性质	046
二、羊汗的成分及其性质	047
三、羊毛中沙土、粪尿的成分及其性质	048
四、植物性杂质	048
第三节 毛纤维的洗涤	049
一、洗涤的目的及要求	049
二、洗涤的原理	049
三、洗涤的工艺过程及设备	052
四、洗净毛的质量	062
第四节 毛纤维的炭化	063
一、炭化的目的及方法	063
二、炭化的原理	064
三、散毛炭化的工艺过程及设备	065
四、炭化羊毛的质量	070
习题	071
第四章 麻纤维初加工化学	073
第一节 麻纤维的生长及初步加工	074
一、苕麻的生长及初步加工	074
二、亚麻的生长及初步加工	076
三、黄麻、洋麻的生长及初步加工	078
第二节 纤维素的伴生物及其性质	079
一、半纤维素及其性质	080
二、果胶及其性质	081
三、木质素及其性质	082
四、其他成分	084
第三节 麻纤维的化学脱胶	085
一、化学脱胶的基本原理	086
二、化学脱胶的工艺过程	086
三、化学脱胶工程中的化学处理工艺	088
四、化学脱胶工程中的物理化学处理工艺	097

五、化学脱胶工程中的机械处理工艺	098
六、精干麻的质量	101
第四节 麻纤维的生物脱胶	102
一、微生物脱胶	102
二、酶法脱胶	106
习题	107
 第五章 绢纺原料初加工化学	109
第一节 蚕丝的形成	109
一、蚕的分类及产地	109
二、蚕的生长	110
三、蚕丝的形成	110
四、蚕茧的组成和形成	111
五、蚕茧中丝的排列形式	112
六、蚕茧的外观性状与茧质	112
第二节 绢纺原料的来源及初步加工	115
一、桑蚕原料	115
二、柞蚕原料	119
三、蓖麻蚕原料	120
四、原料的储藏	121
第三节 蚕丝的结构与性质	122
一、丝素的结构与性质	122
二、丝胶的结构与性质	123
三、蚕丝的杂质与性质	127
第四节 绢纺原料的化学精练	128
一、化学精练的目的和要求	128
二、化学精练的基本原理	128
三、化学精练的常用助剂	129
四、化学精练的工艺过程	132
五、精干绵残胶率确定的依据	141
第五节 绢纺原料的生物精练	142
一、生物精练的基本原理	142
二、微生物精练	142
三、酶制剂精练	143
习题	145
 参考文献	146

第一章 天然纺织纤维的化学性质

本章知识点

1. 纤维素纤维的分子结构、超分子结构。
2. 酸、氧化剂、碱对纤维素作用的基本理论,纤维素的酯化、醚化反应。
3. 蛋白质的化学组成,蛋白质空间构象及维系蛋白质分子构象的键。
4. 蛋白质的两性性质,酸、碱、氧化剂、还原剂、盐类、微生物、温度、水及蒸汽对蛋白质纤维的作用。
5. 天然纤维的电化学性质,天然纤维在溶液中的扩散双电层及动电电位的影响因素。

第一节 纤维素纤维的化学性质

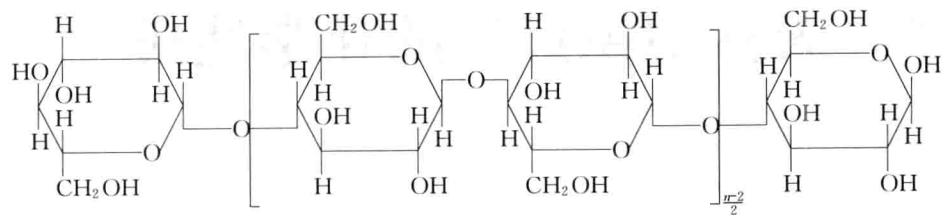
一、纤维素纤维的结构

纤维素在自然界中的分布很广,是植物中含量最广泛、最普遍的物质之一,是构成植物细胞壁的基础物质。它常和半纤维素、果胶物质、木质素等混合在一起构成植物纤维的主体。由纤维素组成的纺织纤维是纺织工业的重要原料之一。工业上所使用的纤维素纤维,有的来自种子,如棉花;有的来自韧皮,如苧麻、亚麻、黄麻及洋麻等;有的则来自植物的叶,如龙舌兰麻及蕉麻等。各种来源不同的纤维素纤维中,所含纤维素的量是不同的,例如,麻类韧皮中纤维素的含量仅有 65%~75%,棉纤维中纤维素含量为 92%~95%,因此,在纤维素纤维初加工中,麻纤维需要脱胶处理,而棉纤维不需要。

纤维素纤维的结构是指组成纤维素纤维的结构单元相互作用达到平衡时的几何排列。主要包括分子结构和聚集态结构。在平衡状态下分子中原子的几何排列称作分子结构,或化学结构;而分子与分子之间的几何排列称作超分子结构,或称作聚集态结构,相对来说称作物理结构。

(一)纤维素的化学结构

不论纤维素来源有何不同,它们的化学组成和结构都是一样的,其化学式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$, n 为聚合度,结构式为:



纤维素属于多糖类物质,是由 D-葡萄糖(β 型)单元,通过 1-4 苷键互相连接而成的直链型高分子化合物,相对分子质量为 160000~240000。在每一个葡萄糖基环上有三个羟基,其中一个为伯羟基,位于第六位碳原子上,两个为仲羟基,分别位于第二位及第三位碳原子上。在纤维素的基本组成中,碳、氢、氧含量分别为 44.4%、6.17%和 49.39%。常见纤维素纤维的聚合度如表 1-1 所示。

表 1-1 常见纤维素纤维的聚合度

种类	端基测定法	超离心机法	黏度法	
			铜氨溶液	硝酸酯丙酮溶液
棉	3250	10800	2520	7800
苧麻	4600	12400	2100	6500
亚麻	—	36000	3300	8000

(二)纤维素的超分子结构

由于天然纤维素纤维的来源和生长的不同,造成不同纤维素纤维的超分子结构不同。根据大分子排列状态不同,结构中包含结晶态和非晶态,大分子有规律地整齐排列的状态叫结晶态,纤维中呈现结晶态的区域叫结晶区。大分子不呈现规则整齐排列的部分形成非晶态,纤维中呈现非晶态的区域叫非结晶区(无定形区)。

宏观上讲,上述结构特征可以从两个方面来表示:一方面表示纤维素大分子结晶区含量大小的指标为结晶度,所谓结晶度就是纤维素中的结晶区重量对纤维素总重量的百分比。另一方面表示大分子排列方向与纤维轴向关系的指标为取向度,所谓取向度就是大分子排列方向与纤维轴向的夹角。常见纤维素纤维的结晶度和取向度如表 1-2 所示。

表 1-2 常见纤维素纤维的结晶度和取向度

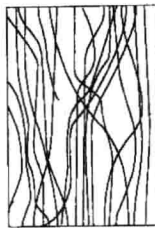
纤维种类	结晶度(%)	取向度(°)
棉	60~70	20~30
麻	>70	7~8

麻纤维的结晶度、取向度均较高,纤维的刚性太大、硬挺,服用麻织物有刺痒感,影响穿着的舒适性,利用化学或物理方法对麻纤维加以处理,降低其结晶度和取向度,改善其穿着舒适性。

纤维的取向度和结晶度较低时,结构如图 1-1(a)所示,纤维的取向度和结晶度较高时,结构如图 1-1(b)所示。



(a) 取向度和结晶度较低纤维结构



(b) 取向度和结晶度较高纤维结构

图 1-1 纤维素纤维的超分子结构

由图 1-1 可知,纤维结构中包含结晶态和非晶态两部分。有些大分子片段排列整齐,形成结晶区,有些大分子片段排列紊乱,形成非结晶区。在结晶区中,数根大分子片段以某种形式较整齐地沿其长度方向平行排列。在两个结晶区之间,可由缚结分子进行连接,并由缚结分子进行无规则的排列构成非晶区。每个大分子可能间隔地穿过几个结晶区和非晶区,大分子之间的结合力及大分子之间的缠结将其相互联结在一起,缚结分子把各结晶区联系起来,结构比较松散紊乱的非晶区把各结晶区间隔开来,使纤维形成一个疏密相间而又不散开的整体。

纤维素的结晶度和取向度影响其许多性质,纤维的强度、弹性、对溶剂的渗透性、溶胀能力、反应能力和柔韧性都取决于结晶度和取向度的大小。通常通过测定非结晶区(无定形区)的大小来表征凝聚态,非结晶区(无定形区)的大小可通过测定它们的吸水能力、水解速度等指标的方法得到,应用不同的测定方法得到的结果可能各不相同,有的甚至差异很大。

二、纤维素纤维的化学性质

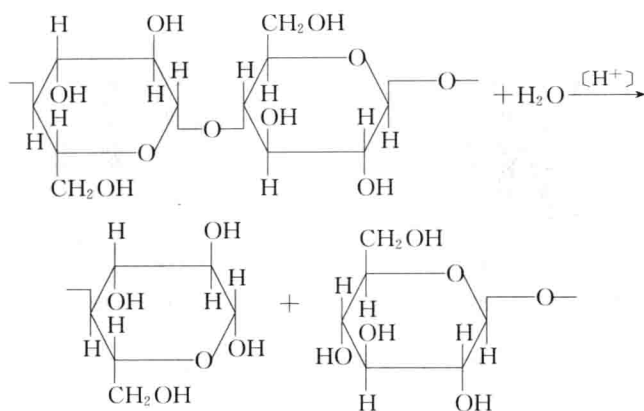
从纤维素的化学结构可知,纤维素是由无水 D-葡萄糖以 $\beta-1,4$ -苷键连接而成的多糖类直链高分子化合物。纤维素发生化学反应主要有两类,一类是与大分子截短有关的反应,另一类是与羟基有关的反应。

与大分子截短有关的反应是与苷键有关的反应,主要是水解剂与苷键相互作用,在一定条件下引起苷键断裂,致使纤维素大分子截短,聚合度下降。与羟基有关的反应主要是不同的试剂能与葡萄糖基环中的羟基发生反应,生成不同的纤维素衍生物,但由于伯羟基与仲羟基的化学反应性能不同,它们在与不同的试剂作用时,其化学反应过程及产物也不同。目前对麻、棉纤维改性通常都是与纤维素大分子的羟基有关的反应。

研究纤维素化学反应的目的在于利用纤维素的化学性质,防止和克服纤维素纤维在化学加工中(如苧麻的脱胶工程)的不利因素,改善纤维素纤维的品质,提高可纺性,取得某些特殊性能。

(一)酸对纤维素的作用

1. 纤维素水解的基本理论 苷键对酸溶液和高温水的作用不稳定,纤维素在酸溶液中,特别是强无机酸溶液及在高温水作用下都会发生水解作用,使纤维素大分子苷键断裂,聚合度下降,其反应过程为:



可见,水解过程中,1,4-苷键断裂,在前一个葡萄糖基环的第一个碳原子上形成一个苷羟基(隐醛基),而在另一个葡萄糖基环的第四个碳原子上形成一个羟基。在完全水解的条件下,纤维素大分子中的所有苷键全部断裂,最终完全转化为葡萄糖。

在高温条件下,纤维素可与水直接发生水解,不需要借助酸的催化作用,但在这种情况下,纤维素水解速度很慢,即葡萄糖基环间苷键的断裂速度很小。

在无机酸作用下,纤维素的水解速度较快。酸是一种催化剂,它能降低水解反应的活化能,因而水解速度快,特别是强无机酸更加明显。随着水解程度的增加,纤维素的聚合度降低,在碱液中的溶解度增大,力学性能显著下降。因此,在麻纤维的化学脱胶工程中,需控制好酸处理过程,否则这一过程掌握不好很容易使麻纤维发生水解,破坏麻纤维的力学性质。

2. 纤维素水解过程的基本规律 影响纤维素水解的因素有酸的种类、水解的温度、介质的条件等。用 $1.25\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 在 100°C 下水解纤维素,测其 0.5% 铜氨溶液黏度来表征其聚合度,如图 1-2 所示为水解纤维素聚合度的变化规律。

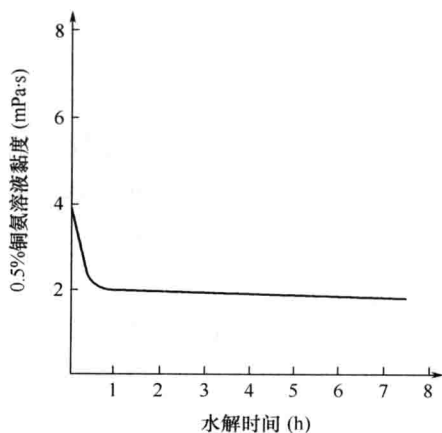


图 1-2 水解纤维素聚合度变化规律

由图 1-2 可知,15min 之后,用黏度法测得的聚合度已下降了很多,继续延长水解时间聚合度已不再显著降低。因此,纤维素纤维水解过程的基本规律为:在水解初期,水解速度很快,聚合度下降也快,经过一段时间后,水解速度迅速下降,并在多数情况下维持恒定,直至反应終了。这是因为:其一,纤维素大分子中葡萄糖基环间的 1,4-苷键对同一种酸的稳定性不尽相同(有弱连接的地方存在),即苷键对酸作用的稳定性不均一。其二,纤维素的结构不均一,在无定形区域纤维素易发生水解,而在结晶区不易水解。因此,就整体而言,纤维素对酸的水解作用是不均一的,水解速度变化有一定的规律性。

3. 纤维素水解后性质的变化 纤维素的水解产物统称水解纤维素,水解纤维素不是一种固定的产物,也不是一种单一的产物,它是随水解程度的增加或纤维素聚合度的降低所得的一

种混合物,其化学组成与纤维素相同。在水解过程中,纤维素吸湿性的变化规律如图 1-3 所示。

由图 1-3 可知,初期纤维素的吸湿性随时间的增加而迅速降低,之后逐步回升。水解初期,纤维素大分子中的无定形区很快地被破坏,而无定形区的吸湿性是最强的。水解的中后期,纤维素被水解后,水解产物中所含的羟基等亲水性基团大为增加,因而,使水解产物的吸湿性得以恢复并随水解过程的进行而不断增加。这两种因素是同时存在而又相互影响的。在水解初期以无定形区的破坏为主,在水解的中、后期以水解纤维素中羟基增加的影响为主。

随着纤维素水解程度的增加,水解产物的组成发生了变化,如图 1-4 所示,其聚合度下降,铜值、碘值及水溶性物质含量上升,羧基含量基本不变。

随着纤维素水解程度的增加,纤维素的力学性能发生变化,如图 1-5 所示,纤维的聚合度和强度下降,纤维素在碱中的溶解度提高。在麻纤维化学脱胶工程中,应尽量防止水解纤维素的生成。

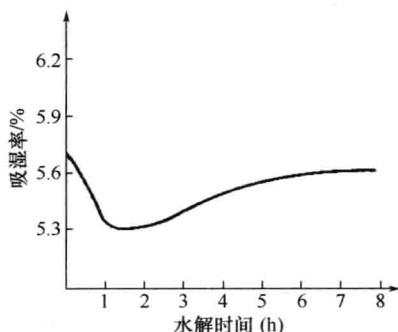


图 1-3 1.25mol/L H_2SO_4 水解纤维素时吸湿性变化规律

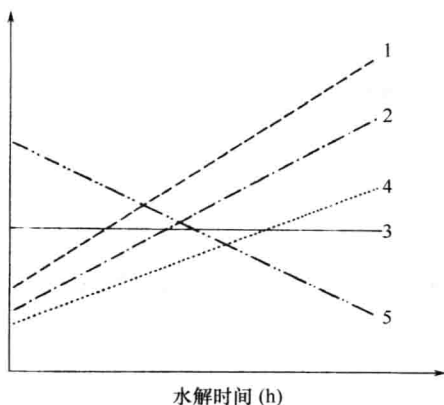


图 1-4 水解过程中纤维素性质的变化

1—铜值 2—碘值 3—羧基含量
4—水溶性物质含量 5—聚合度

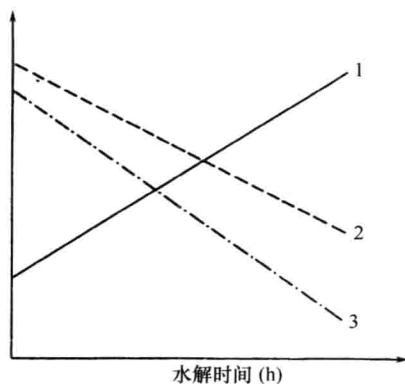


图 1-5 纤维素在碱中溶解度、聚合度及纤维强度的变化

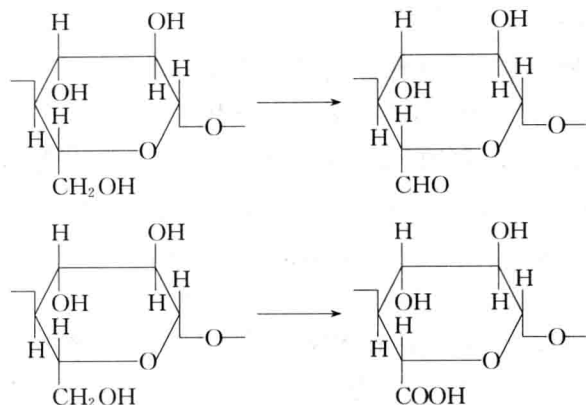
1—碱中溶解度 2—聚合度 3—纤维强度

(二) 氧化剂对纤维素的作用

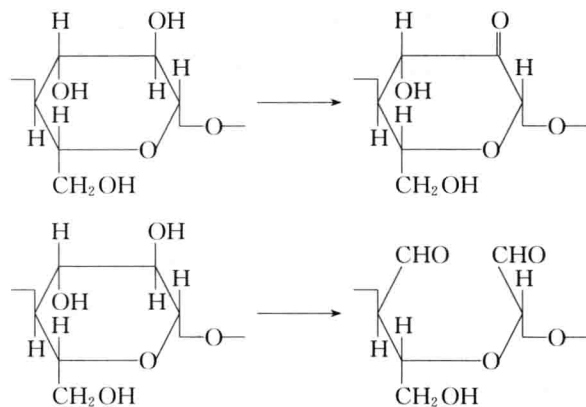
被氧化剂氧化的纤维素称为氧化纤维素,氧化纤维素不是单一的物质。在纤维素大分子中的每个葡萄糖基环上有三个性质活泼的醇羟基(一个为伯羟基,两个为仲羟基),在氧化剂的作用下,氧化反应不仅能够发生在葡萄糖基环中两种性质不同的羟基上,还能发生在葡萄糖基环之间的苷键部位,使苷键被氧化断裂,聚合度降低。由于氧化反应的历程和产物各不相同,氧化纤维素无论是在结构上还是在化学组成上都是不均一的产物,性质有相当大的差异。

伯羟基($-\text{CH}_2\text{OH}$)可氧化成醛基($-\text{CHO}$),生成的醛基还可进一步氧化成羧基

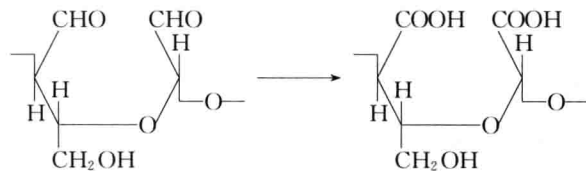
(—COOH):



仲羟基(—CH₂OH)可氧化成羰基($\text{C}=\text{O}$),可以氧化为醛基并使基环开裂:



或者在几种氧化剂的联合作用下,将氧化仲羟基所生成的醛基继续氧化为羧基:



纤维素在不同氧化剂作用下或者在不同氧化条件下进行氧化,可以得到两种类型的氧化纤维素。在酸性或中性条件下氧化时,所得到的氧化纤维素含有较多的羰基,称为还原性氧化纤维素,在碱性条件下氧化时,所得到的氧化纤维素含有较多的羧基,称为酸性氧化纤维素。这两种氧化纤维素具有共同的性质:氧的含量增多,即羰基、羧基含量增多,则亲水性提高,但分子链中的苷键对碱的稳定性下降,在碱液中的溶解度增加。

还原性氧化纤维素具有以下特点:铜值和碘值增加;能与羰基反应的物质作用;在稀碱溶液中加热时,损失量大;羧基含量低,不易吸收碱性染料。

酸性氧化纤维素具有以下特点:羧基含量较原纤维素中的含量高;易吸收碱性溶液;铜值和碘值降低。

在苧麻化学脱胶工程中,防止氧化纤维素生成,可以采取以下几项措施:

(1)碱液煮练时可采用较大的浴比,使麻束浸没于碱液液面之下,不与空气直接接触。因为在碱性介质条件下,空气中的氧气可直接氧化纤维素,将麻束浸没于碱液液面之下,不与氧气接触,这样不仅可以减少氧化纤维素的生成,也可提高苧麻脱胶的均匀度及精干麻的品质。但增加煮练的浴比会使煮锅产量降低。

(2)使用压力锅煮练时,应先将压力锅中的空气排出后再进行加压煮练。这样一方面可减少和防止氧气与麻接触而产生氧化纤维素,另一方面可增加碱液温度,有利于提高煮练麻的质量。

(3)使用一定量的还原剂,用以保护纤维素不被氧化,通常在煮练碱液中加入 Na_2SO_3 、 NaHSO_3 等还原剂。

(4)在漂白工艺中,应注意正确地选择与控制漂白的工艺参数,以尽量避免损伤纤维素。

(三)碱对纤维素的作用

苷键对碱的作用具有相当高的稳定性,因而常温下,稀碱对纤维素基本没有影响。纤维素大分子由于有羟基的存在,与浓碱作用,纤维素会发生化学变化、物理化学变化和结构变异:

(1)化学变化即生成碱纤维素(往往是制备纤维素酯或纤维素醚的中间产物)。

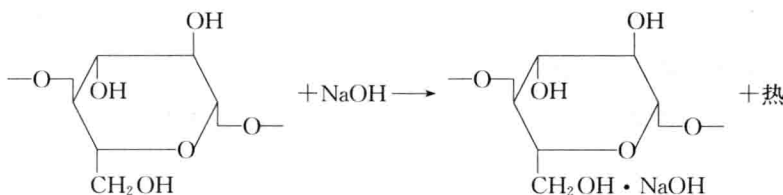
(2)物理化学变化即溶胀、溶解,使纤维变得富有弹性和光泽,也可以使纤维素中的低聚合度部分发生溶解,提高纤维素分子量的均一性,改善纤维的力学性能。

(3)结构变异即大分子中的葡萄糖基环之间的相互位置发生改变。

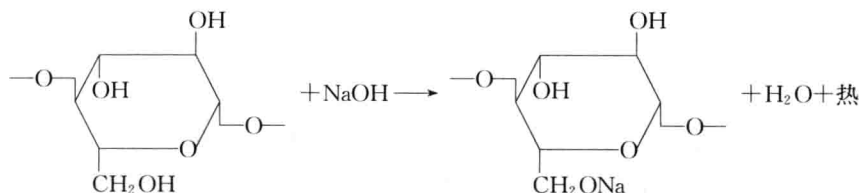
1. 碱纤维素的形成与组成

(1)理论进行方式。在理论上,可按生成分子化合物和生成醇化物型的化合物两种方式进行。

①生成分子化合物。



②生成醇化物。



当纤维素与浓碱溶液作用时,随着反应条件的不同,既可能生成分子化合物,也可能生成醇化物,这是因为羟基的位置不同,对碱溶液有不同的反应能力。

参与反应的羟基数一般用 γ 值表示。 γ 值是纤维素在各种酯化、醚化、取代反应及化合反

应等过程中,每 100 个葡萄糖基环内起反应的羟基数。由于每个葡萄糖基环内有三个羟基,故 γ 值最大值为 300。

γ 值的大小决定于碱与纤维素大分子中羟基结合反应的速度与生成新的化合物的水解反应速度的比值。

(2)影响碱纤维素生成和组成的因素。

①氢氧化物的种类。氢氧化钠或其他金属氢氧化物与纤维素作用时都能生成碱纤维素,其所需的氢氧化钠的最低浓度如表 1-3 所示。

表 1-3 生成碱纤维素所需的最低碱液浓度

氧化物种类	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
最低浓度(g/100mL)	9.5~10.5	15~16	24~26	38	43

②处理温度。形成碱纤维素的反应是放热反应,温度降低时,化合物的形成反应速度比水解反应速度快,有利于碱纤维素的形成,即在低温下处理可以降低碱液的浓度,如表 1-4 所示。

表 1-4 处理温度对纤维素 γ 值的影响

NaOH 浓度(g/L)		45	110	210	330
γ 值	20℃	20	60	95	120
	-4℃	24	100	155	160

③碱液浓度。在同一条件下,碱液浓度对所生成的碱纤维素的组成有很大影响。碱液的浓度越高,化合物的形成反应越快,纤维素的 γ 值越高。

④溶剂的种类。配制碱溶液所用的溶剂对纤维素 γ 值同样有很大的影响。这是因为使用碱溶液的溶剂性质会影响碱纤维素水解作用的大小。如果使用碱的醇溶液,则生成碱纤维素的 γ 值高于同一浓度下与碱的水溶液生成碱纤维素的 γ 值。在 20℃下生成 $\gamma=100$ 的碱纤维素所需氢氧化钠的最低浓度如表 1-5 所示。可见,随着醇溶剂分子量的增加,所需氢氧化钠的最低浓度逐步降低。

表 1-5 在 20℃下生成 $\gamma=100$ 的碱纤维素所需氢氧化钠的最低浓度

溶剂	水	乙醇	异丁醇	异戊醇
NaOH 最低浓度(g/L)	16~18	3.5	3.1	2.8

⑤纤维素材料的来源。在同一条件下,纤维素材料来源不同,碱纤维素生成和组成也不同。

2. 纤维素的溶胀和溶解 纤维素与浓碱作用后,所生成的碱纤维素能在一定条件下发生溶胀。碱处理使纤维素分子间的作用削弱,分子取向度和结晶度降低,非晶区增大,密度降低,形成较疏松的聚集结构。

纤维素的溶胀包含两个阶段,即水化阶段和溶胀阶段。水化阶段,纤维素与碱液发生作用,