

915/124

42901

高等纺织院校教材

染整工艺原理

第一分册

纺织工业出版社

高等纺织院校教材

染整工艺原理

(第一册)

王菊生 孙 铠 主编

纺织工业出版社

内 容 提 要

《染整工艺原理》共分四册,本书为第一册。

书中对高分子化学和高分子物理的基础知识作了适当介绍,主要是讨论纤维素纤维、蛋白质纤维和聚酯、聚酰胺等合成纤维的结构和性能。

本书为高等纺织院校染整专业教材,同时也可供印染厂技术人员和科研人员阅读,以及纺织和纺织商品专业师生参考。

责任编辑:岳秀枚

高等纺织院校教材

染整工艺原理

(第 一 册)

王菊生 孙 铠 主编

*

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

*

850×1168 毫米 1/32 印张: 10²⁰/₃₂ 字数: 272 千字

1982 年 10 月 第一版第一次印刷

印数: 1—21,000 定价: 1.60 元

统一书号: 15041·1194

前 言

《染整工艺原理》是按编审委员会一九七七年通过的编写大纲编写的染整专业教材。它的内容是由纤维化学、染料化学的有关基础知识、基本理论和染整工艺融合在一起的，着重于染整工艺原理的论述。与一九六〇年出版的《染整工艺学》相比，内容较为丰富。本书分四册出版，各册内容为：

第一册——高分子化学和物理的基础知识，各类纤维的结构和性能；

第二册——各类纤维纺织物的练漂和整理；

第三册——染料化学基础知识，染色过程的基本理论，各类染料的特性和各类纤维纺织物的染色；

第四册——织物印花。

本书对于染整设备，除附有必要的示意图外，一般不作详细讨论。书中有些章节，各校可根据具体情况，在授课时加以增删或作选修课的参考教材。

参加第一、第二册编写的有孙铠、周翔、曹德身同志和北京化纤学院的周璐瑛同志，最后由孙铠同志统稿；参加第三、第四册编写的有王菊生、宋心远同志和上海纺织工业专科学校的黄茂福、秦永正同志，最后由王菊生同志统稿。

本书插图是由华东纺织工学院的张洵栓同志绘制和复制，纤维形态照片是由北京化纤学院沈淦清同志摄制，在此表示衷心的感谢。

本书于一九八〇年经教材编审委员会审查通过。

由于编者水平有限，因此本教材难免会有缺点和错误，我们热忱欢迎读者批评指正。

编者

目 录

第一章 高分子化学基础	(1)
第一节 高分子物(高聚物)的基本概念.....	(1)
第二节 高分子物的分子量及其测定.....	(7)
第三节 高分子物的基本合成反应及方法.....	(19)
第二章 高分子物理基础	(44)
第一节 大分子的柔(顺)性与构象.....	(44)
第二节 高分子物超分子结构及其研究方法.....	(52)
第三节 高分子物的力学性质.....	(87)
第四节 高分子物的溶解和溶胀.....	(109)
第三章 纤维素纤维的结构和性能	(114)
第一节 纺织纤维及其分类.....	(114)
第二节 棉和麻纤维的形态结构.....	(116)
第三节 纤维素的分子结构及有关问题.....	(124)
第四节 棉纤维超分子(微)结构.....	(125)
第五节 纤维素纤维的主要物理-机械性能	(134)
第六节 纤维素的主要化学性质.....	(147)
第七节 粘胶纤维.....	(167)
第四章 聚酯纤维(涤纶)的生产、结构和性能	(172)
第一节 合成纤维的概况.....	(172)
第二节 涤纶的基本组成物质和生产.....	(176)
第三节 涤纶的形态结构和超分子结构.....	(179)
第四节 涤纶的性能.....	(184)
第五章 聚酰胺纤维(锦纶)的生产、结构和性能	(208)
第一节 锦纶的基本组成物质和生产.....	(209)

第二节	锦纶的形态结构和超分子结构·····	(214)
第三节	锦纶的性能·····	(218)
第六章	聚丙烯腈纤维(腈纶)的生产、结构和性能·····	(233)
第一节	聚丙烯腈纤维的基本组成物质和生产·····	(234)
第二节	聚丙烯腈纤维的形态结构和超分子结构·····	(239)
第三节	聚丙烯腈纤维的性能·····	(244)
第七章	丙纶和维纶的生产、结构和性能·····	(256)
第一节	丙纶的生产、结构和性能·····	(256)
第二节	维纶的生产、结构和性能·····	(269)
第八章	蛋白质纤维的结构和性能·····	(288)
第一节	蛋白质的基础知识·····	(288)
第二节	蚕丝与羊毛的形态结构·····	(299)
第三节	蚕丝和羊毛的组成与分子结构·····	(305)
第四节	蚕丝和羊毛的超分子结构·····	(309)
第五节	蚕丝和羊毛的主要机械性能·····	(311)
第六节	蚕丝和羊毛的主要化学性质·····	(314)
	主要参考文献·····	(330)

第一章 高分子化学基础

高分子化学是一门比较年轻的学科，但是人们早就与高分子化合物有着密切的联系。高分子物的存在和应用是极为广泛的，包括生物和非生物的材料、人体本身以及人类的衣、食、住、行都与高分子物有关。在染整工业中用到很多高分子材料，例如纺织纤维、橡胶和糊料等，它们的种类虽然很多，但却具有一定的共同特征。本章除了对高分子物的基本概念作扼要的介绍外，还将对高分子物的分子量及合成反应作必要的讨论。

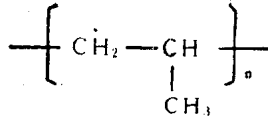
第一节 高分子物(高聚物)的基本概念

一、高分子物的涵义

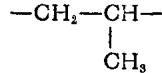
以往有许多人曾企图从某些方面，例如从高分子物的结构或低分子原料与聚合物之间的联系等来定义高分子物，但都不很全面。从实际情况出发，大部分高分子物是由两个或多个官能度的低分子化合物(单体)的分子间以共价键联结，所获得的分子量在1000以上的产物，而其物理-机械性能与低分子原料之间又有着显著的差异。

丙烯 $\text{CH}_2=\underset{\substack{| \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}}$ 是一种二官能度的低分子化合物，通过适当

的方法，可使它转变为高分子量的聚丙烯(丙纶原料)，具有下列结构：



对一般的高分子物可用……—A—A—A—A—A……或(A)_n表示。A代表重复单位或称链节，在聚丙烯中即为



二、高分子物的分子量与聚合度

从上述的聚丙烯的结构来看，其中存在着重复单位(—CH₂—CH—)，它们彼此以共价键联结而成为大分子。通常把



组成一个大分子的链节数(n)称为聚合度(DP)，因此高分子物的分子量(M)与链节的分子量(m)和聚合度之间有下列关系：

$$DP = M/m$$

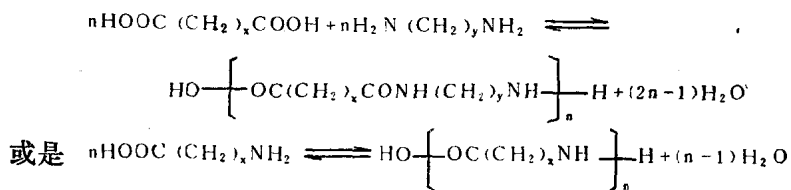
高分子物的分子结构虽可描述如上，但又不理解应为每一个大分子都具有同等大小的聚合度或分子量。实际上，通常高分子物是由链节相同、聚合度不同的大分子混合组成，大分子相互间链节数的相差为整数，所以高分子物也可称之为聚合同系物的混合物。从这点来说，高分子物与低分子物是完全不同的。(A)_n只不过说明该化合物的大分子是以A为链节，而分子中链节数的平均值为n，也称为平均聚合度(\overline{DP})，其中各个大分子的聚合度或分子量是不尽相同的。上述的这种情况，称为高分子物分子量或聚合度的多分散性。由于测定高分子物平均聚合度或分子量的方法不同，可能有数种统计的数据，常见的有数量平均(数均)分子量，重量平均(重均)分子量和粘均分子量等。

三、高分子物的基本合成反应

高分子物存在于自然界的如天然的动、植物纤维、淀粉、蛋

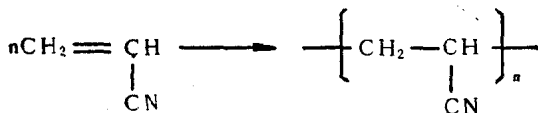
白质等；也有采用化学方法制造出来的如合成纤维、合成橡胶、合成塑料等。通常从低分子原料(即单体)合成为大分子的化学方法主要有两大类，一类叫做缩(合)聚(合)反应，另一类叫做加(成)聚(合)反应。

缩聚反应通常是指由许多相同或不相同的二或多官能度分子通过官能团间的缩合作用形成大分子的过程，在形成大分子的同时还要生成一些简单的低分子副产物，例如聚酰胺的合成反应如下：



在这类反应中，除了形成聚酰胺大分子外，还析出了低分子副产物——水。

加聚反应是指由许多相同或不饱和的单体，通过加合作用形成大分子的过程，但形成大分子时，不象缩聚反应那样同时生成某些低分子副产物，因而大分子的化学组成和单体的化学组成基本上是相同的，例如丙烯腈的聚合反应可表示如下：



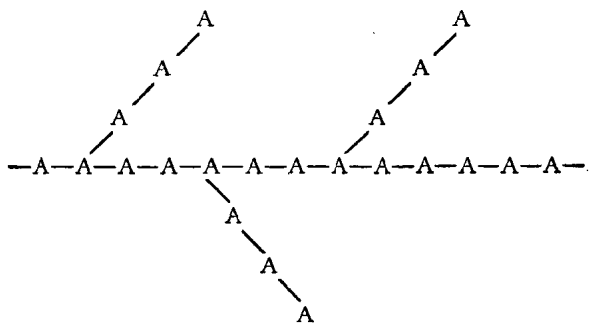
四、大分子的几何结构和性能

大分子虽然都是由链节重复多次而成，但是由于单体的官能度不同，因此所形成的大分子的结构也就不同。显然，若单体是单官能度的化合物，只能形成低分子量的化合物；若系双官能度的，一般可形成线型(直链型)的大分子：

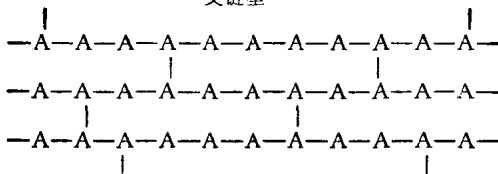


A—链节。

若单体中除了含有二官能度的化合物以外，还含有三官能度的化合物，则便形成支链型或网状结构(体型)的大分子：



支链型



网状结构(体型)

一般说来，线型高分子物可以溶解在适当的溶剂中，并具有一定的热塑性，即受热后会变软，继续升高温度会发生熔化或流动，而且能反复进行；网状结构的高分子物，则不具有这些性质。至于支链型高分子物的性质，往往是介于两者之间，支链小而少时，则接近于线型高分子物的性质；反之，支链大而多时，则类似于网状结构的高分子物的性质。

五、高分子物的命名和分类

高分子物的种类繁多，为了更有利于高分子工业和科学技术的发展，最好采用系统的命名和分类方法，但是至今使用上仍然比较混乱。对天然高分子物的名称多沿用俗名或专有名称，例如纤维素、淀粉、蛋白质等；对合成高分子物则往往在单体的名称前加一“聚”字，称为聚某、聚某-某，或者在原料名称后加“树脂”

一词，称为某或某-某树脂，例如聚乙烯醇、聚丙烯腈、(苯)酚-(甲)醛树脂、脲-(甲)醛树脂、丙三醇-邻苯二甲酸树脂等。习惯上也有采用商品名称的如维纶、锦纶等。虽然这种命名方法在很多情况下常常不能反映该高分子物的化学结构，而且还会发生同一高分子物因原料不同而有不同名称的弊端，但有简单易记这一优点，故得到普遍的使用。我国曾参照 1951 年国际纯粹与应用化学会高分子小组所提的方案，提出了制定我国高分子化合物命名法参考原则，但这种系统命名法目前使用不普遍，故不作详细介绍。

至于高分子物的分类与命名相似，也有多种方法。按来源可分为天然的与合成的两类；按应用可分为纤维、橡胶、塑料三大类；按受热或在药剂作用下的性能可分为：

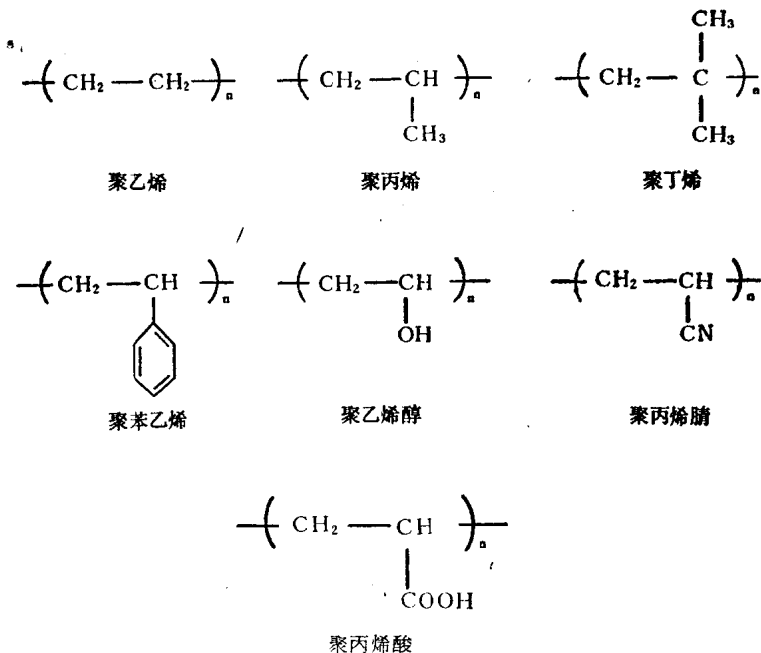
(1) 热固性类：受热后转变为不熔状态，属于这类的有酚-醛树脂、脲-醛树脂等；

(2) 热塑性类：受热(低于分解温度)后，随着温度的升高，可塑性不断增大，属于这类的有聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯等；

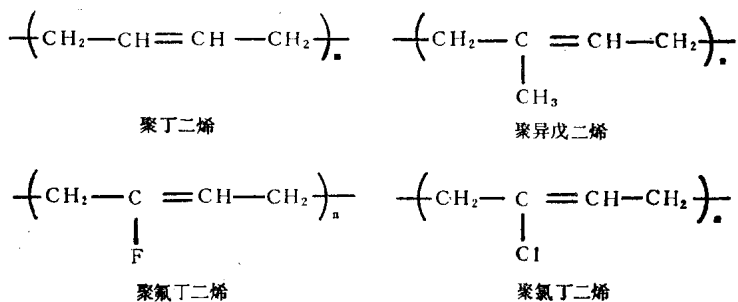
(3) 元素固化性类：在氧或硫等元素的作用下，能转变为不熔状态，属于这类的有干性油、橡胶等。

尚有一些其他的分类方法，这里不一一列举了。以上的分类方法均有一些缺点，主要是与高分子物的结构间无明确的关系，因此有人认为以高分子结构为基础进行分类比较完善。根据高分子物大分子主链结构可分为碳链、杂链和元素有机高分子物三大类，然后再按主链上的取代基的性质、数量和位置分族和属。

(1) 碳链高分子物：大分子主链上只含有碳原子，例如聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈等聚乙烯类衍生物和聚二烯类及其衍生物。属于聚乙烯及其衍生物的如：



属于聚二烯及其衍生物的如：



(2) 杂链高分子物：大分子主链中除含有碳原子外，还含有氧、氮、硫、磷等在有机化合物中常见元素的原子，属于这类的有纤维素、蛋白质、聚酯、聚酰胺等。某些杂链高分子物的结构如下：

物的分级和分子量或聚合度的测定。

一、分级

(一) 分级方法

所谓分级就是利用一定的方法，将高分子化合物按分子量或聚合度的大小分成若干部分，又称级分。分级后，每一级分中的分子量范围比较窄，也就是分散性比较小。分级方法的原理，一般是建立在大分子的扩散速率，沉降速率或溶解度不同的基础上。其中以应用溶解度原理进行分级是最早也是最广的，但近来凝胶渗透色谱法的使用也很普遍。现将溶解度原理进行分级的方法作简要的介绍。

应用溶解度进行分级，是建立在下列三项原理的基础上：

1. 高分子物能与结构相似的物质相互混溶；
2. 高分子物分子量愈大，则在溶剂中的溶解度愈小；
3. 温度愈低，溶剂所能溶解的溶质愈小。

基于溶解度原理进行分级的方法，主要有两种：

1. 沉淀分级 可在高分子物溶液中逐步加入非溶剂(亦称沉淀剂)，使溶解在溶剂中的高分子物按分子量大小依次沉淀，或者将高分子物溶解于溶剂-非溶剂混合溶液中，然后逐步蒸除其中所含溶剂，则在高分子物溶液中分子量较大的首先沉淀出来。为了不影响沉淀剂在溶液中的扩散，以采用热稀液为宜。

2. 溶解分级 此法与沉淀法相反，可用高分子物的良溶剂加入到含有高分子物的混合溶剂中去，或逐渐增高温度，则在固态的高分子物中，分子量较低的首先溶解。

高分子物经过上述方法分级后，每一级分中仍有相当宽的分子量分布，为了缩小各级分子量范围，可将所获得的级分再进行分级，然后将同一分子量范围的部分进行混合和分级。

(二) 分布曲线

为了获得高分子物分子量或聚合度分布情况，可根据分级结果以累积重量(或称积分重量)或微分重量分布曲线表示。高分子

物的累积重量分布曲线为由该高分子物分级后所得之重量分数(f)计算出累积重量分数(I), 并将它与相应的分子量 M (或相当的聚合度、粘度等)作成关系曲线, 如图 1-1 曲线(2)所示, 其中重量分数与累积重量分数的关系如下:

$$I = \sum_{i=1}^{i-1} f_i + \frac{1}{2} f_i$$

若将累积重量分布曲线进行微分, 则得微分重量分布曲线, 如图 1-1 曲线(1)所示。

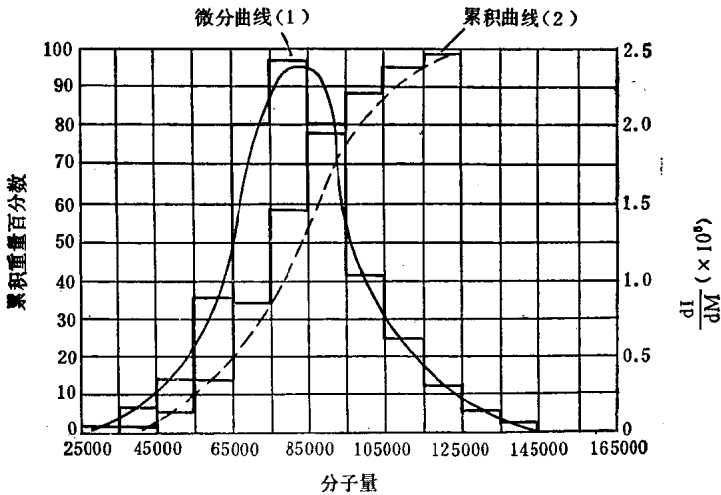


图 1-1 某一聚苯乙烯试样累积重量分布曲线和微分重量分布曲线

若以微分重量分布曲线中各点的纵坐标, 分别除以对应的横坐标所代表的分子量, 则可获得微分数量分布曲线。

二、高分子物平均分子量或聚合度

(一) 各种平均分子量和多分散性系数的意义

高分子物通常是一种聚合物的同系物, 它的分子量具有一定程度的多分散性, 即使经过分级以后, 虽然分散程度减小了, 但仍然不是均一的, 只有经过精细的分级后, 才可近似地看作是单

分散体系。因此，通常在借助高分子物溶液的某一物理的、物理化学的或化学的性能，来测定高分子物分子量时，所获得的分子量往往都是平均值。由于推算平均值的统计方法不同，所以高分子物就具有几种不同意义的平均分子量或聚合度。比较常见的平均分子量有：数量平均分子量(简称数均分子量)，以 \bar{M}_n 表示；重量平均分子量(简称重均分子量)以 \bar{M}_w 表示；粘均分子量以 \bar{M}_v 表示等。

若将某一高分子物试样采用一定的方法，分成若干分子量比较接近的级分，它们的分子量分别用 $M_1, M_2, \dots, M_i, \dots$ 表示，相应的重量可用 $W_1, W_2, \dots, W_i, \dots$ 表示，而相应的摩尔数则可用 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ 等表示。

数均分子量是着眼于各级分的分子个数(或摩尔数)及总的分子数以求其平均值：

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= \frac{n_1}{\sum n_i} M_1 + \frac{n_2}{\sum n_i} M_2 + \dots \\ &\left(\text{令 } \frac{n_i}{\sum n_i} = N_i, \text{ 称为分子分数} \right) \\ &= N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots \\ &= \sum N_i M_i \\ &= \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum W_i / \sum \frac{W_i}{M_i} \\ &= \frac{1}{\sum \frac{f_i}{M_i}} \quad \left(f_i = \frac{W_i}{\sum W_i} \text{ 称为重量分数} \right)\end{aligned}$$

采用渗透压法、沸点升高法、冰点降低法或端基法等所测得的分子量均属此类。

重均分子量着眼于分子的重量，即各级分的重量与总重量以求其平均值：

$$\bar{M}_w = \frac{W_1}{\sum W_i} M_1 + \frac{W_2}{\sum W_i} M_2 + \dots \quad \left(\text{令 } \frac{W_i}{\sum W_i} = f_i \right)$$