

印染基本原理

和前处理

M. 刘温 S.B. 塞洛 主编
杨如馨 顾平 译 郑积深 校

纺织工业出版社

印染基本原理和前处理

M.刘温 S.B.塞洛 主编

杨如馨 顾平 译

郑积深 校

纺织工业出版社

特约编辑：虞福骏

责任编辑：陈伟康

印染基本原理和前处理

M.刘温 S.B.塞洛 主编

杨如馨 顾平 译

郑积琛 校

*

纺织工业出版社出版

(北京东长安街12号)

纺织工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米 1/32 印张：9 20/32 字数：214千字

1989年12月 第一版第一次印刷

印数：1—5,000 定价：3.40元

ISBN 7-5064-0345-5/TS·0337

内 容 提 要

本书是“国际纤维科学和技术丛书”中“纤维和织物的化学加工”第一卷的上册。

本书深刻而简明地就纺织化学领域中的几个基本课题，如纤维与水 and 有机溶剂的相互作用、纤维和织物的氢氧化钠和液氨处理、原毛洗毛工艺的新近发展等作出了综述，并概括了最新、最重要的发展前景，指明了工艺技术路线和应用技术条件，对于纤维素纤维和羊毛的组成、结构、特性和应用方面的重点也作了必要的论述。

本书可供纺织化学界和染整专业的大专院校师生、理论和应用研究工作者、工程技术人员阅读和参考。

译 者 的 话

本书译自以色列纤维研究院、希伯莱大学的 M 刘温 和美国纽约候格林维尔 J.P. 史蒂文斯公司的 S.B. 塞洛 主编的《纤维和织物的化学加工》第一卷的上册——《基本原理和前处理》，它是国际纤维科学和技术丛书的首篇。书中搜集了一些国家纺织化学界1980年前整整一个世纪中有关纺织化学理论和技术进展的主要文献，重点引用了60年代、70年代的某些研究著作和最新的科研成果，系统地阐述了纤维和纤维集合体与试剂的相互作用，并涉及各种加工的技术和工业应用，对生产工序的安排和所用设备也作了一般性叙述。该书论述的基本原理、前处理和功能整理新工艺、新技术等，无论从纤维科学和技术在人类广阔活动领域中的地位，还是从纺织化学加工朝着功能整理迈进的发展现状来看，在所见这类书籍中，其理论性、综合性和新颖性等方面均有独到之处。译者认为很有向国内纺织化学界推荐的必要。

在本书翻译过程中，承郑积深副教授仔细审校了全稿，谨致谢忱。

由于水平有限，译文中错误和不妥之处在所难免，敬希读者不吝指正。

译 者

1987年8月

前 言

本书论述了纺织化学领域中几个基本的课题，例如纤维与水 and 有机溶剂的相互作用。这样的相互作用在纤维和织物的全部湿加工中起着重要的作用。这些加工包括前处理、染色、印花和整理。其中特别值得注意的是在纤维的溶剂处理领域中的新近发展，从节能的观点来看，在不久的将来，它可能变得极其重要。

尽管纤维素制品用碱处理在纺织工业中已实行了一个多世纪，但它仍然引起科学家以及工艺师的极大兴趣，在这一似乎简单的体系内仍发生着新的和意想不到的发展。氨处理就特别现实，在近十年中发展尤其显著。书中有两个章节论述到氢氧化钠和液氨对纤维和织物的作用，讨论了它们对形态和结晶结构的基本作用，以及加工工艺、参数和在物理性能和穿着特性方面的变化。最末一章综述了原毛洗毛工艺的新近发展，着重于羊毛脂回收和污水处理系统。

编者衷心感谢国际纤维科学和技术丛书的编辑顾问委员会、投稿者和马塞尔·德克尔(Marcel Dekker)编辑部的合作和对本书的奉献。

门纳彻姆 刘温(Menachem Lewin)

斯蒂芬 B.塞洛(Stephen B.Sello)

目 录

第一章 纤维与有机溶剂间的相互作用.....	(1)
第一节 引言.....	(1)
第二节 纤维-溶剂相互作用的热力学.....	(2)
一、溶度参数理论.....	(3)
二、弗洛利-休金斯(Flory-Huggins)理论.....	(6)
三、溶度参数原理和纤维-溶剂的相互作用.....	(7)
第三节 有机溶剂向聚合物纤维内的扩散.....	(10)
一、概述.....	(10)
二、菲克(Fickian)扩散.....	(10)
三、非菲克扩散.....	(13)
四、第二种情况的扩散.....	(15)
第四节 纤维结构的溶剂诱导变性.....	(16)
一、溶剂对熔融温度的影响.....	(16)
二、溶剂对玻璃化转变温度的影响.....	(16)
三、溶剂诱导结晶(SINC).....	(17)
四、表面和内部的空穴.....	(19)
五、齐聚物的溶剂萃取.....	(21)
第五节 取向聚合物系统中的溶剂诱导收缩.....	(21)
一、概述.....	(21)
二、等温收缩.....	(22)
三、动力学收缩.....	(24)
四、混合溶剂.....	(27)
第六节 纤维物理性质的溶剂诱导变化.....	(29)
一、纤维结构与性能的关系.....	(29)

二、溶剂对纤维高分子物的增塑作用.....	(30)
三、溶剂对纤维机械性质的影响.....	(32)
四、溶剂对纤维动态机械性质的影响.....	(36)
第七节 染色和整理加工的溶剂.....	(38)
一、溶剂染色.....	(38)
二、溶剂前处理.....	(42)
三、溶剂精练和整理加工.....	(48)
参考文献.....	(49)
第二章 水相体系与纤维及织物的相互作用.....	(59)
第一节 引言.....	(59)
第二节 概述.....	(60)
第三节 纺织化学中的吸着过程.....	(63)
一、纤维结构对吸着的影响.....	(63)
二、一般原理.....	(66)
三、各种双组分体系中固-液界面的吸附.....	(67)
四、纤维-液体界面的吸附.....	(72)
五、纤维与被吸附分子间的相互作用.....	(73)
六、分散染料对疏水性纤维的吸着作用.....	(75)
七、树脂单体对棉纤维的吸着作用.....	(77)
八、直接染料对纤维素的吸着作用.....	(78)
九、聚合物对纤维的吸附.....	(79)
第四节 纺织化学加工中的物质传递.....	(79)
第五节 渗透作用.....	(81)
一、纤维渗透.....	(81)
二、纤维溶胀态的可及性、反应性和稳定性.....	(83)
三、织物渗透的预润湿.....	(86)
四、液体向纤维内渗透的热动力学.....	(97)

五、支持织物渗透的载体·····	(100)
参考文献·····	(104)
第三章 纤维素纤维的碱处理·····	(107)
第一节 引言·····	(107)
第二节 碱对纤维素纤维的作用·····	(108)
一、碱金属氢氧离子的水化作用·····	(108)
二、碱纤维素生成的机理·····	(110)
三、纤维素纤维在碱溶液中的溶胀和溶解性·····	(114)
四、纤维素在碱溶液中的降解·····	(122)
第三节 棉的煮练·····	(126)
一、引言·····	(126)
二、纤维素材料的杂质·····	(128)
三、煮练过程的物理化学概述·····	(135)
四、煮练加工工艺概述·····	(141)
五、特殊煮练工艺·····	(149)
第四节 棉纤维的丝光·····	(150)
一、引言·····	(150)
二、丝光作用对纤维素纤维结构的影响·····	(151)
三、丝光加工对棉纤维性质的影响·····	(156)
四、丝光加工助剂：润湿剂·····	(162)
五、热丝光加工·····	(163)
六、混纺织物的丝光·····	(166)
七、丝光过程工艺概述·····	(168)
参考文献·····	(175)
第四章 纺织品的液氨处理·····	(190)
第一节 引言·····	(190)
第二节 液氨的性质·····	(190)

第三节	液氨对棉结构和形态的影响.....	(192)
第四节	氨对粘胶或丝光纤维素的作用.....	(199)
第五节	纤维素的液氨处理代替丝光或洗可穿 整理的预处理.....	(201)
一、	纱线的液氨处理.....	(201)
二、	织物的液氨处理.....	(205)
第六节	液氨在特种整理中的应用.....	(215)
一、	防皱整理.....	(215)
二、	防火整理.....	(218)
第七节	液氨染色.....	(219)
第八节	非纤维素纤维的液氨处理.....	(221)
一、	羊毛.....	(221)
二、	耐纶(Nylons).....	(224)
第九节	设备.....	(224)
第十节	液氨加工的前景.....	(225)
	参考文献.....	(227)
第五章	原毛洗毛、羊毛脂回收和洗毛污水处理.....	(5)
第一节	引言.....	(235)
一、	原毛的性质.....	(235)
二、	预洗毛操作.....	(239)
三、	洗毛中的毡化.....	(240)
四、	多级逆流萃取加工法洗毛.....	(241)
第二节	净洗剂洗毛.....	(242)
一、	供水.....	(242)
二、	用于洗毛的机械系统.....	(243)
三、	干燥.....	(249)
四、	净洗剂体系的类型.....	(250)

五、羊汗洗毛	(254)
六、沾污物自羊毛向液体的转移	(255)
七、液体系统	(257)
八、质量控制和产品测试	(264)
第三节 羊毛脂回收	(267)
一、羊毛脂乳油液的稳定性	(267)
二、回收系统	(269)
三、离心脱水	(271)
四、羊毛脂提纯	(273)
第四节 污水处理	(277)
一、概述	(277)
二、处理过程的类型	(280)
三、工业中采用的处理过程	(282)
第五节 节能	(286)
第六节 溶剂洗毛	(287)
一、概述	(287)
二、非连续溶剂洗毛加工	(288)
三、SOVER处理	(290)
第七节 洗毛的其它方法	(291)
一、冷却和除尘	(291)
二、粉末处理	(291)
三、无洗毛的羊毛处理	(292)
参考文献	(233)

第一章 纤维与有机溶剂 间的相互作用

汉斯-迪埃特里奇 威格曼
(HANS-DIETRICH) (WEIGMANN)

第一节 引 言

最近几十年来，在纤维制造和纺织工业中，已开始意识到来自前处理、染色和整理车间排出的或多或少的未处理废水，是一种不可容忍的环境公害，水是廉价和充足的资源的时代已一去不复返了。这种认识与同时来自立法者和舆论的压力促成了很大努力，不仅要使废水处理至可接受的不致造成污染的程度，而且通过采用先进技术，还可以回收部分成本。目前发现一种在较大范围内一开始就十分受欢迎的方法，即采用价廉易得且可循环使用的加工介质来代替水。许多有机溶剂本身即具有这种用途，而且各种加工中使用的这类溶剂实际上已得到了开发。

最初，最有成效的溶剂加工是溶剂精练，采用互不作用的溶剂可从纤维表面去除杂质。然而，很快就发现，含水的溶剂将恒定地与基质作用，尽管作用程度是随着溶剂与纤维基质的性质以及加工温度的不同而变化。溶剂与聚合物纤维间的反应热力学，以及溶剂向纤维基质内部扩散的动力学，必须加以考虑。

由于能源成本日趋昂贵，使包括用于低温染色和整理的反应介质的高效能加工已在密切注视之中。业已发现，溶剂处理会导致聚合物纤维结构的变化，使纤维结构充分松开，以利于随后进行常规染色和整理加工。下面几节将叙述溶剂与聚合物基质相互作用的热力学、溶剂在聚合物纤维中的扩散过程以及产生纤维基质结构和性质的改变。最后一节将介绍纤维-溶剂相互作用原理在工业生产中的应用。参考文献搜集了发表在新近文献中的综述文章，包括溶剂与一般聚合物^[1]，特别是与纤维^[2]的相互作用。

第二节 纤维-溶剂相互作用的 热力学

聚合物纤维与溶剂间的作用程度，受到纤维形态和结构情况的强烈影响。在无定形非结晶聚合物的简单情况中，溶剂能相当容易地进入聚合物，使聚合物-聚合物间的作用被聚合物-溶剂间的作用代替，或多或少地引起聚合物的溶胀，甚至完全溶解。在半结晶、取向的聚合物中，例如纺织纤维中，链段运动被抑制，限制了网状链的分离，因此，纤维-溶剂的相互作用显示出吸附-溶胀的平衡，而不是溶解。同样的解释适用于交联聚合物，由于这种聚合物的分子量极大，实际上不可能溶解。聚合物在溶剂中的溶胀程度取决于溶剂的渗透压与聚合物网状结构回复弹性力之间的平衡。假如结晶大到足以起到无定形区中的物理交联作用，则半结晶、取向的人造纤维具有类似于交联材料的性质。只有当作用程度强烈到足以使结晶溶解或“熔融”时，溶解才有可能。

除了形态学因素之外，聚合物与溶剂之间的相互作用程

度，可以通过聚合物分子间力的性质，以及特殊的溶剂破坏这些相互作用力，而代之以聚合物-溶剂间相互作用的能力来确定。在非电解质聚合物中，必须加以考虑的相互作用力有色散力、偶极力、诱导力以及氢键力。色散力作用在所有分子之间，而且仅是非极性物质之间唯一的一种相互作用。这些力是由非永久的、产生强烈吸引的可变偶极力和聚合物分子之间的不定向力所形成的。另一方面，偶极力的产生是由存在于聚合物单元中的极性基的永久偶极引起的，它们能与其它永久偶极产生静电作用。这些偶极力的强度取决于偶极的方向性。诱导力存在于含有偶极的极性基团充分极化另一个分子引起偶极的地方，产生的吸引力与偶极力相似。氢键力比上述任一作用力强得多，在这类作用中，氢桥是通过两个强推电子原子，如氧或氮原子和氢原子的参与而形成的。

一、溶度参数理论

聚合物与溶剂间的相互作用可以用混合过程中发生的自由能 ΔG_m 的变化来表示：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

式中 ΔH_m 为焓变； ΔS_m 为混合时的熵变。自发过程自由能的变化必须为负值，溶剂分子使聚合物链分离是随着聚合物-溶剂体系的混乱度和链段运动而增加，所以聚合物-溶剂体系混合时的熵变总是正值^[3~5]。因此，聚合物-溶剂体系混合的自由能总变化的负值取决于热焓 ΔH_m 的大小。

有关焓的最广泛被接受的表达方程是由赫尔德布兰德 (Hildebrand) 和斯科特 (Scott) ^[6] 以及斯卡查德 (Scatchard) ^[7] 提出的，

$$\Delta H_m = V_m \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \phi_1 \phi_2 \quad (2)$$

式中 V_m 为具有蒸发能 ΔE 和摩尔体积 V 的两种化合物的混合物的总体积； ϕ_1 和 ϕ_2 为混合物中两种化合物的体积分数。比值 $\Delta E/V$ 称作“内聚能密度”，因为它表示克服一摩尔物质中所有分子的力所需的能量。赫尔德布兰德引入了溶度参数 δ ，其定义为内聚能密度的平方根：

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} \quad (3)$$

从方程式(2) 明显可见，当溶剂与聚合物的溶度参数相等时，则混合热接近于零。在这些条件下，该聚合物将预期为该溶剂所溶解。

在有关混合热研究的进展中，赫尔德布兰德作出了许多假设，加登(Gardon)并为此作了评论^[5, 8]。因为这些假设并非全都正确，在理论与实验事实之间偶尔有些不符，特别是在少数放热混合的情况下，是不遵循斯卡查德-赫尔德布兰德理论的。然而，这已表明，不仅是斯卡查德-赫尔德布兰德理论，而且回避简单假设的较复杂的溶解理论^[9]，都预示了对于某给定的聚合物的溶剂，其溶度参数应等于或接近于该聚合物。当以偏摩尔数量表示时，方程式(2) 可以改写如下^[6]：

$$\Delta \bar{E}_1^m = \phi_2^2 V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4)$$

式中 $\Delta \bar{E}_1^m$ 为溶剂混合的偏摩尔自由能； V_1 为溶剂的摩尔体积。从式(4) 可以推断，当溶剂摩尔体积较小时，溶解度增加。这一趋势已确实观察到了^[10~12]。

溶度参数理论可以引伸到包括溶剂的混合^[3, 13]，溶剂

混合的溶解参数 δ_{mix} 可以表示为:

$$\delta_{mix} = \frac{x_1 V_1 \delta_1 + x_2 V_2 \delta_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \quad (5)$$

式中 x 、 V 和 δ 分别表示混合物组分的摩尔分数、摩尔体积和溶解参数。当混合的体积有变化时,这种表达式是不适用的。

当试图使聚合物-溶剂体系的溶解特性与它的溶解参数相关时,往往遇到反常现象,特别是当处理较高极性或氢键体系时更是如此。因此有必要定义附加的参数来表示溶剂和聚合物的极性和氢键能力。许多研究者试图区分极性与非极性的相互作用,以及确定各种组分对聚合物-溶剂体系整个溶解特性做出的贡献。也许,最为成功的方法就是汉森(Hansen)[10, 14]提出的,他引入了三维溶解参数的概念,即将材料的全部内聚能分成色散力 d 、极性力 p 和氢键力 h 。于是总溶解参数表达式为:

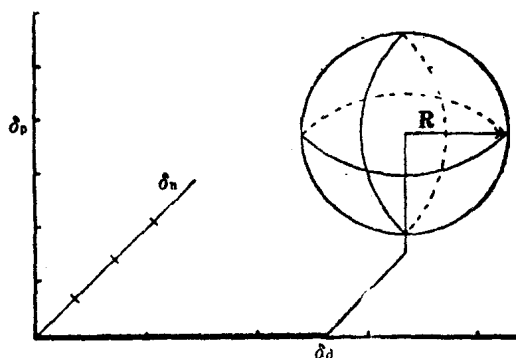


图1-1 汉森三维溶解参数概念相互作用的
典型体积图解[10]

$$\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (6)$$

汉森确立了许多溶剂和聚合物组分的溶度参数，并且能够通过如图1-1所示的三维图解中找出可溶性球体的方法成功地预测可混性。图解中，将聚合物表示为一点，其坐标为 $(\delta_{d,p}, \delta_{p,p}, \delta_{h,p})$ 。每种溶剂，也可由其坐标值 $(\delta_{d,s}, \delta_{p,s}, \delta_{h,s})$ 来定义。处在球体内部的是聚合物的优良溶剂，而位于球体外部的液体，表明是对聚合物仅部分溶解或不溶解。球体的半径已在许多溶解试验中找出。汉森的混合溶度参数已列出[5, 10]，并已由独立的理论计算所论证[14]。使用汉森三维溶度参数体积，可以计算出各类聚合物与二元、三元溶剂混合物间的相互作用的极大值[15~17]。

二、弗洛利-休金斯(Flory-Huggins)理论

这一理论代表一种选择性的处理，以定量地描述聚合物-溶剂的相互作用[18~20]。聚合物与溶剂间混合的自由能可用下式表示：

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 (n_1 + m n_2) \quad (7)$$

式中 n_1 和 n_2 分别为溶剂和聚合物的摩尔数； m 为聚合物对溶剂的摩尔体积比； χ 为所谓的弗洛利相互作用常数，它是任意给定的溶剂与溶质间相互作用能的一种量度。休金斯应用斯卡查德-赫尔德布兰德理论的假设，计算了参数 χ 的焓值，表达式为：

$$\chi_H = \frac{V_s}{RT} (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (8)$$

式中下标 p 和 s 分别表示聚合物和溶剂。弗洛利-休金斯理论预示某种聚合物通过某特殊溶剂发生的溶解，仅在当体系的