

漿料代用品研究匯編

第四輯

化學漿料

紡織工業出版社

漿料代用品研究汇编
第四輯
化 学 漿 料

*

紡織工業出版社出版

(北京東長安街紡織工業部內)

北京市書刊出版業營業許可證出字第16号

北京市印刷三厂印刷·新華書店發行

*

787×1092 $1/32$ 开本·1 $8/32$ 印張·25千字

1959年1月初版

1959年1月北京第1次印刷·印数1~3000

定价(9)0.15元

出版者的話.

在党的社会主义建設总路綫的光輝照耀下，全国各地紡織工人發揮了冲天干劲，創造和发掘了很多新漿料。紡織科学研究院在部的指示和领导下，于1958年10月15日至23日，在北京召开了漿料代用品研究座談会，以便通过相互間的交流座談，充分發揮集体的知慧和共产主义大协作的精神，将漿料研究工作推向新的更高的水平。

本資料系在会議结束后，由紡織科学研究院会同我社根据地区資料摘要汇编而成。为了便于推广和相互交流学习，特将它归类分五輯出版：

第一輯 废物利用漿料（木酯漿、果胶、槐豆皮等）

第二輯 矿物漿料（白粘土、膨潤土、陶土等）

第三輯 非淀粉漿料（海藻胶、骨胶）

第四輯 化学漿料（羧甲基纖維素、羧甲基淀粉、鋅酸钠、聚乙烯醇）

第五輯 野生植物漿料（白芨、蕎子、石蒜等）

目 录

化学浆料概述.....	(3)
纖維素衍生物漿料部分.....	(4)
一、纖維素上漿的原理.....	(4)
二、纖維素的預处理.....	(5)
三、纖維素衍生物漿料的介紹.....	(9)
1. 羧甲基纖維素 (C.M.C) 漿料	(9)
(1) C.M.C的一般概念	(9)
(2) C.M.C的制造	(11)
(3) C.M.C的性狀	(14)
(4) 生产試驗	(15)
(5) 利用C.M.C上漿的优缺点.....	(16)
(6) 几个問題.....	(17)
2. 鉍酸钠纖維素 (C.A.C) 漿料	(20)
(1) C.A.C的一般概念	(20)
(2) C.A.C的制造	(21)
(3) C.A.C的性狀.....	(21)
(4) 生产試驗	(22)
(5) 結語.....	(23)
淀粉衍生物漿料部分.....	(24)
一、羧甲基淀粉 (C.M.S)	(24)
1. C.M.S的簡介	(24)
2. C.M.S的制造	(25)
3. C.M.S的性狀	(26)
4. 存在問題.....	(27)

5. 結語	(27)
二、鋅酸鈉淀粉 (C.A.S)	(28)
1. C.A.S的制造	(28)
2. 漿紗情况	(28)
3. 織造情况	(29)
4. 結語	(29)
合成樹脂类漿料部分	(30)
一、P.V.A性能的簡單介紹	(30)
二、P.V.A的制造方法	(31)
三、生产試驗 (辽阳紡織厂)	(34)
四、P.V.A漿液的优点	(37)
五、P.V.A漿液的缺点	(38)
六、結語	(39)

化学漿料概述

化学漿料是近年来高分子化学发展的产物，根据其制造时所采用的原料不同可以分为：

1. 纖維素衍生物漿料：如羧甲基纖維素 (C.M.C)、鋅酸鈉纖維素 (C.A.C) 等。

2. 淀粉衍生物漿料：如羧甲基淀粉 (C.M.S)、鋅酸鈉淀粉 (C.A.S) 等。

3. 合成树脂漿料：如聚乙烯醇 (P.V.A) 聚乙烯胺等。

化学漿料具有很多的优点，如：

1. 能使漿紗获得良好的色泽。

2. 可以低温上漿，简化上漿操作。

3. 漿液的化学稳定性好，长期使用可以不变质或很少变质。

4. 能够形成很薄的漿膜，品质优良，因此可以使上漿率降低到 1%，使織物具有良好的柔软性，处理以后的經紗保持其弹性伸长。

5. 可用于人造絲、天然絲和高級織物的漿紗，其效率可以达到任何植物性漿料难以达到的理想程度。

6. 因为化学漿料易溶于水，故不需复杂的退漿工程。

因此，化学漿料日益被人们用来代替沿用已久的淀粉漿料，这也是必然的趋势。不仅如此，化学漿料还可以用于經紗快干，进一步取消漿紗机缩短准备工序。所以化学漿料不但是漿料方面努力的方向，亦是简化准备工艺的关键。

纖維素衍生物漿料部分

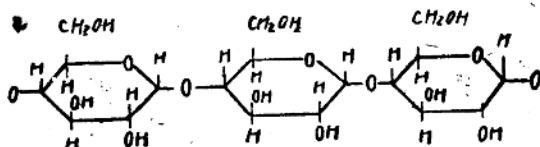
一、纖維素上漿的原理

1. 漿用材料

目前用于棉經紗上漿的主要材料为淀粉，如小麦淀粉、玉蜀黍淀粉、馬鈴薯淀粉等。淀粉的分子式和結構式如下：

分子式： $(C_6H_{10}O_5)_n$

結構式：



n 表示聚合度的高低，不同淀粉 n 之值也不同。

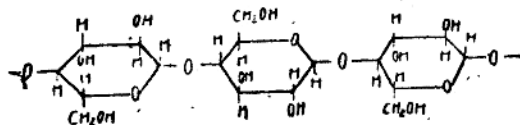
淀粉加热膨胀、糊化、分解生成具有粘性的淀粉胶，繼之生成糊精，最后变成d-葡萄糖肝。

2. 纖維素之結構

文献指出纖維素系高聚合度巨分子长鏈化合物，其分子式和結構式如下：

分子式： $(C_6H_{10}O_5)_n$

結構式：



n 的数目很大，根据纖維种类和纖維素的成熟度不同， n 由几百到几十万。

可以看出巨分子化合物纖維素同样是由d-葡萄糖肝构造

而成，其中很多数目的d—葡萄糖是由氧桥连接起来，每个葡萄糖基包括有三个羟基。又因为聚合度 n 的数目很大，所以也可以称它为多元醇。纤维素分子长链是由氢键和范德华力连接起来，构成巨分子长链化合物。

纤维素的构成中分成结晶区与无定形区。结晶区分子排列的很有秩序，无定形区分子排列的较差，二者中间并无一定的界限。纤维素的很多性质视结晶部分与非结晶部分的关系而定。纤维的强度、弹性视结晶部分而定，溶剂浸透的容易度、纤维的润胀能力、反应性、柔软性等则视无定形部分而定。

3. 制造纤维素浆料的依据

既然纤维素的构造与淀粉的构造相同，其基本单体同属于d—葡萄糖酐，那么我们会不会找到一种方法将纤维素的长分子链破坏，分解形成一种与淀粉分解相同具有粘性的物质？方法早在几十年前就被人们发现了。制造各种人造纤维时即是基于这种原理。首先将纤维素溶解成粘度很高的溶液，在溶解过程中分子链即得到了破坏，然后用高压经过很细的眼子将粘液压出，再用化学方法还原成纤维素，就成为各种人造纤维。

纤维素的单体构造与淀粉相同，在处理过程中同样会产生具有粘性的液体。淀粉可以用来上浆，纤维素溶液是否也可能用于上浆呢？经过化学与浆纱工作者的研究，还有数种纤维素可以作为浆用材料（如C.M.C、C.A.C）。

二、纤维素的预处理

制造纤维素衍生物浆料所采用的各种植物性纤维素不能直接应用，须预先加工。

原料有棉纤维素、木浆等。

1. 漂白棉绒或脱脂棉的制造过程

(1) 原料处理

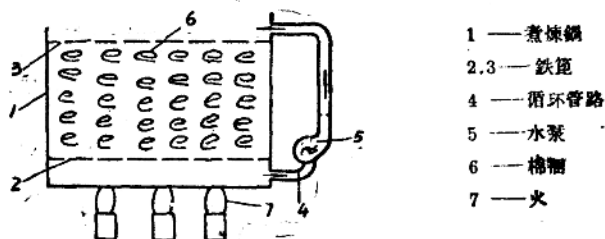
①将皮棉拿来首先在开棉机上进行开棉。开棉的目的有二，一方面将棉纤维松解，另一方面将皮棉中含有的灰尘杂质去掉。

②开松好的棉纤维在弹棉机上弹皮棉片，打成捆，准备装入煮炼锅。

如果是棉纺织厂的已经开好的棉短绒，则只须弹成棉片即可。

(2) 煮炼

煮炼在煮炼锅中进行。



①原料：每百斤棉绒需

碳酸钠 (Na_2CO_3) 1.2斤

肥皂 (70%工业皂) 1.5斤

固体烧碱 (93%) 7.5斤

②装料：按棉绒的多少将适量的碳酸钠 (Na_2CO_3)、工业肥皂、烧碱首先放至铁筐2的下边的煮炼锅内，次将铁筐2放上，继之将所要煮炼的棉捆放入（切勿使棉直接与锅底接触，以免煮焦），再将铁筐3盖上以免加水后棉捆浮起，最后加入棉量5~6倍的水（即溶比1:5~6）。

③煮炼：在煮炼锅的下边加热至沸，然后用循环水泵5使

溶液循环，如此进行8小时，煮炼完毕。

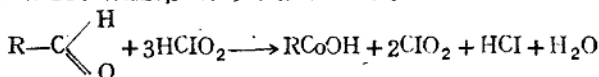
④水洗：将煮炼好的棉絨取出后，水洗至水无，任何棕色为止。

(3) 漂白酸洗

①漂液：每百斤棉絨需含有有效氯28~30%的漂白粉3斤，用时首先将漂粉調成2~3°Be'溶液，使沉淀一段时间后，取出上边的清液，加水至1°Be'或更小些，即可应用。

②漂白：采用循环漂白法，漂白器的构造与煮炼鍋的形式大致相仿，循环漂白进行四小时即可。

经过漂白纤维素受氧化剂作用，使氧桥断裂外，并使伯醇基发生醛基和羧基的变化，其反应如下：



从以上反应中可知有HCl产生，可使相邻两葡萄糖基間第一和第四碳原子間的d-葡萄糖酐鏈变弱或断裂。

③冲酸：每百斤棉絨需5斤93%的硫酸，冲时将硫酸稀釋成为0.5%的溶液。冲酸是为了去掉在煮炼漂白过程中所带进去的杂质，使棉絨柔軟而洁白。

(4) 洗滌

用自来水冲洗漂好用酸洗过的棉絨至呈中性反应为止（即用甲基橙与酚酞試都不变紅），然后脫水干燥。

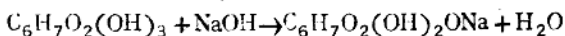
2. 碱纤维素的制造过程

纤维素可分为 α -纤维素[碱-纤维素]、 β -纤维素和 γ -纤维素。 β 和 γ -纤维素可理解为半纤维素， α -纤维素系工业上的概念，在室温下不溶于18%苛性鈉，溶液中的一部分纤维素称为 α -纤维素。这一概念可以判断纤维素适用的目的和纤维素制备物，纤维受到破坏的程度，这一概念也是相对的，

它依用碱处理纤维时的温度、所用碱的浓度、纤维与碱互相作用的时间、所取试样的细度、纤维的润胀能力（结晶区与非结晶的比例）、纤维素的湿分等条件为转移。

碱纤维素的制造：将烘干使之含5~6%湿分的纤维在18~19%的苛性钠溶液内浸泡（浴比1:15）2小时，亦即受丝光处理，处理的结果，形成碱纤维素，把它在压榨机上压出过剩的碱液，直至约为起初干纤维重量的三倍为止；次将碱纤维素松碎，然后在23°C的温度下老化（纤维素的氧化分解）二日。老化的温度与时间对浆液的浓度有很大的影响，应严加控制。经过浓碱液处理过的碱纤维素虽然不溶解，但是其组成中具有比天然纤维素分子破坏得更厉害分子。

从结构式中可以看出，纤维素大分子有醇羟基存在，这就使纤维素能与各种试剂、特别是与碱作用。经烧碱处理后，纤维润胀，物理性质与化学性质均有所改变，形成碱纤维，其反应能力也有提高，这种处理使纤维素的羟基与苛性钠相结合，利于纤维素的醚化反应。其反应式为：



3. 用酸处理棉纤维素作成水合纤维素

纤维素用浓酸在冷态处理后，可使大小分子裂解，化学式变为 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 。酸的主要作用是使相邻两葡萄糖，第一和第四原子间氧桥断裂，而其葡萄糖苷键与水相结合。水合纤维素的很多性质对我们很有用，能溶解在3N苛性钠溶液内，溶解后具有浆纱所需的粘度，溶液遇酸或热水纤维素沉淀而出。形成所谓再生纤维素，这样沉淀出的纤维素可形成薄膜，对纱起到保护作用。酸处理易分解成葡萄糖，故处理时需控制温度、时间、条件。处理方法如下：

将提纯纤维投入55%浓度的浓硫酸，在室温条件下处理12

小时，然后小心洗去酸，撕松、干柔即行。

用15%的浓盐酸处理34小时亦可得上述相同的结果。

用1~2%的稀酸溶液在60°C温度下处理，亦可得到水合纤维素，但不易保持均匀。我们在预处理不良时会使用过这种方法。

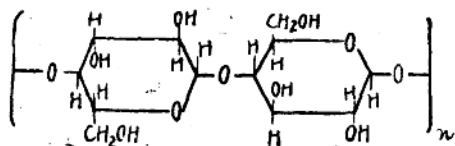
三、纤维素衍生物浆料的介绍

1. 羧甲基纤维素 (C.M.C) 浆料

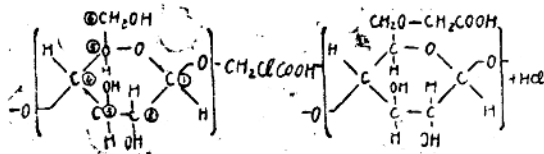
(1) C.M.C的一般概念

纤维素可分为纤维素酯类和纤维素醚类，羧甲基纤维素属于纤维素醚类。一般制造时，纤维素先经烧碱处理成为碱纤维素，再经一氯醋酸醚化而成。

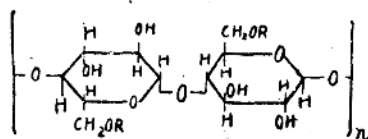
羧甲基纤维素简称C.M.C，又名乙二醇酸钠纤维素，可应用于棉纺织工业的经纱上浆。依照纤维素分子结构，它有三个羧基存在如下式：



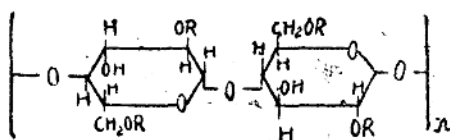
纤维素醚化反应之所以得以进行，主要是纤维素基环里存在羧基的缘故。在制备醚化时，羧基上的氢为羧甲基所取代，成为水溶性的纤维素。制造C.M.C过程中，纤维素与一氯醋酸之作用即属于这种性质，其反应式如下：



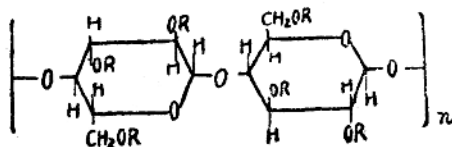
纖維素基环上有三个羧基，在醚化反应中并不是三个羧基均为羧甲基所取代，而是根据醚化程度的不同而有所区别。首先被取代的是第六个碳元素上的羧基，其次是第二个碳元素，最不易被取代的是第三个碳元素上的羧基。因而在醚化过程中可分为：①单醚类；②二醚类；③三醚类。它们的结构如图所



單醚类



二醚类



三醚类

在醚化反应的过程中，它取代羧基的程度，可用“代替度”来表示，代替度亦称醚化度，可简写作 D_s 。当纖維素分子上的三个羧基中有0.4的氢氧根（即 $D_s = 0.4$ ）被羧甲基所取代时，即可溶解于水。由于C.M.C的取代度不同，性能也不相同。例如在醚化度 $D_s = 0.1 \sim 0.2$ 时，不能直接溶解于水，只能溶解于3~

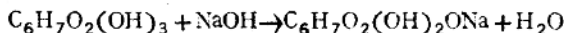
10%的NaOH溶液和5~8%NH₄OH的溶液中。Ds=0.3~0.6时，可溶解于水，但遇pH=3的酸液加入时，即有凝結物析出或沉淀。Ds=0.7~1.2或Ds更高时，易溶解于水，但遇pH=1~3的强酸溶液即生沉淀。依据上述水溶性的情况，可認識到在制造C.M.C的反应过程中，醚化程度是一重要关键。故应严加控制醚化反应，提高醚化程度。决定醚化反应的主要条件是成分，配置、烧碱浓度、反应温度与反应时间。

(2) C.M.C的制造

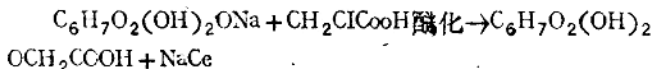
C.M.C是总称，根据不同的用途有各种规格，一般分为高粘度、中粘度、低粘度三类，各国的标准都不统一。C.M.C可按代替度来分类，但即使代替度相同，也有各种不同粘度的产品，当于使用要求又有高纯度与工业用之分。制造方法从根本上来讲可以分为二种：

第一法纤维素原料浸渍于NaOH溶液中，压榨后制成碱纤维素，在捏和机中以一氯醋酸的有机溶剂溶液进行醚化而成C.M.C钠盐。其化学反应式如下：

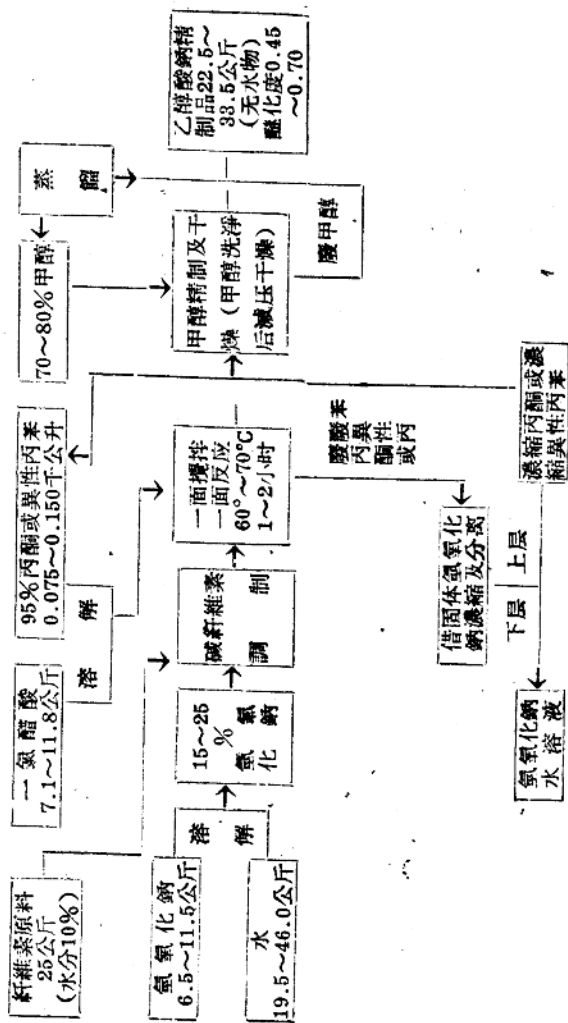
①制碱纤维素反应，生成纤维素钠：



②纤维素钠与一氯醋酸有机溶液发生醚化反应而成羧甲基纤维素：

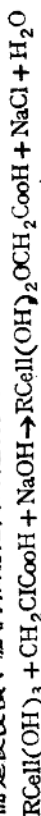


原料至成品的全部过程如下图所示：

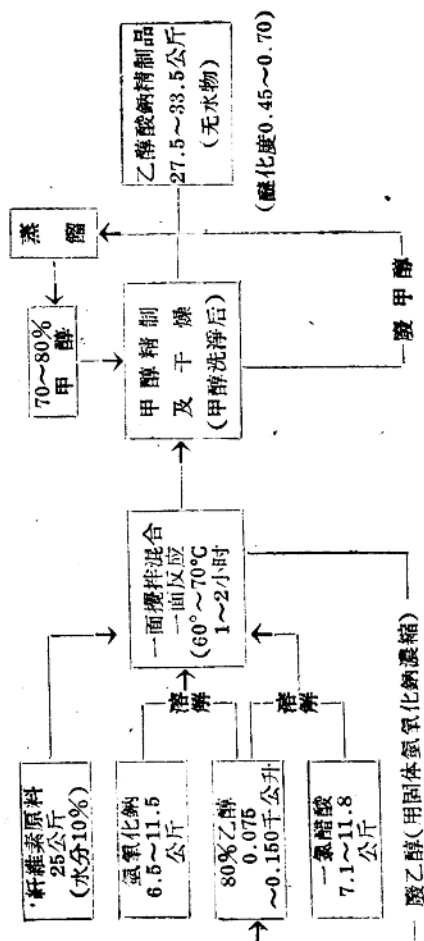


乙醇酸鈉精
 制品22.5~
 38.5公斤
 (無水物)
 鹽化度0.45
 ~0.70

在实际生产中，不一定要预先制成碱纤维素，可采用同时反应法。所以第二法是将氢氧化钠及一氯醋酸的总量用适当量的水及有机溶剂溶解，在均匀的有机溶剂溶液中加入粉末状或片状的纤维素原料，加以搅拌。这种方法不需要预先制成碱纤维素，而是使浸渍、膨润和酯化同时进行，又称为同时反应法。其反应式可写为：



全部过程如下图所示：



我国目前采用第一法，以經脫脂漂白的棉纖維素为原料，制成碱纖維素，在捏和机中攪拌，以乙醇作为媒体，再以重量为棉纖維2倍的一氯醋酸溶液漸漸加入（一氯醋酸溶液之制备是以50%一氯醋酸固体与50%乙醇混合），此时因反应关系，温度将自由上升，必須注意控制在35°C左右。經5小时后，酯化反应完毕，中途应取样檢驗。試管水溶液中应无游离纖維存在。将初制C.M.C以稀鹽酸(30%工业用HCl与70% C_2H_5OH 混和， C_2H_5OH 浓度为70%)及乙醇中和洗滌，即成C.M.C鈉鹽。至于以后脫液、压榨、拉碎、干燥、磨粉等工序，并不是問題的主要方面，这里不一一細述了。

紡織用C.M.C的制造：紡織用C.M.C以中粘度較為适合，它並沒有高純度精制的要求，因而制造过程就有条件縮短。我們考虑目前C.M.C制造厂以乙醇溶液三次洗滌，对紡織工业来讲是没有必要的。可以洗滌一次，甚至不洗，这样，酒精回收的设备就可以精簡。pH的控制可用酸中和一部分碱性，因为在处理經紗时溶液呈碱性也无妨害，这样可以降低基本建設投資。

(3) C.M.C.的性狀

①无臭、无毒，精制品无味，粗制品略带鹹味的白色物，廢棉制品保持原有纖維形状，紙浆制品为粉粒状。

②溶于水，尤易溶于冷水，形成澄清透明粘胶状，呈中性或微碱性，可以长期保存，受到热和光不变。

③水溶液具有良好的渗透性和扩散性。

④与大气中的湿度可起平衡作用，并有水分交换的作用。

⑤对油脂及蜡具有乳化力，是强力乳化剂。

⑥不溶于酸性溶液，遇酸使溶液发生白色悬浊凝聚。

⑦与其他水溶性胶类树脂和淀粉等溶合后，并无不良現象。