

科學圖書大庫
纖維化學

譯者 許永綏

4
3

85-6
258

科學圖書大庫

纖維化學

譯者 許永綏

徐氏基金會出版

原 序

本書共分為十章，每一章所敘述的都是目前世界上最商業化、最重要的天然纖維或合成纖維之一，而且都詳細地討論了它們的化學和物理構造，包括化學性質、物理性質以及纖維形成的方法。本書亦是研究纖維改質不可或缺的；我們能夠用化學的方法或加入所需要的化學物品，而改變纖維的性質，如可染性、防火性、紫外光穩定性、防污性、去除靜電等，叫做纖維的改質。藉著纖維的改質，亦可改變纖維的應力——應變性質、恢復功、皺褶恢復性及抗磨損的程度。

在本書中，由於所包含的範圍相當廣大，它述及了每一種纖維，因此無可避免的，似乎無法深入、詳細地研討纖維的性質和改質，以達到大家的要求。然而在本書中，已編列了許多必要的文獻，詳細地敘述了各種改質的方法；藉著將纖維或布經過後處理而改質，或者在聚合物形成的過程中，加入適當的添加劑或共單體而改質。雖然大部份的參考文獻是選自最近十年中所發表的關於紡織化學的資料。但是如果吾人需要探求某一個問題時，已足以用來對每一種纖維的始末得到適切的概念。專利文獻中的一部份，可以幫助讀者更加瞭解纖維發展過程中，一些現代的產物或最近的製造方法。

紡織纖維正在大大地改變中，並且改良成為明日的纖維。明天，或許我們將無法藉著今天的化學而直接地認識一種老的纖維。本書的這幾章中，可以提供吾人，對於過去有一綜合的認識，以及激勵和引導我們，能在將來有更多、更大的創新。

譯 序

徐氏基金會主任委員徐銘信先生於去年十月函本校梅可望校長邀請本院就常用之外國教科書譯為中文，便利大專院校學生參閱，以引進科技新知，加速經濟建設，俾我國工業能與已開發國家並駕齊驅。旨趣崇高，至足欽佩。

年來，我國人造纖維工業發展頗為迅速，設備規模亦達相當水準。目前產品種類計有：嫞綵棉及嫞綵絲，聚脂絲及聚酯棉，耐龍—6絲，聚丙烯腈棉，玻璃纖維五大類。生產廠商三十餘家，其產品除自用外，大部份供外銷。惟品質方面，亟待改進。研究發展，尤應加強。

永綏主講人造纖維課程多年，為使紡織工程學系學生以及從事纖維工業之技術人員，對於纖維的性質、纖維的改進，近年研究趨向，能獲得深切的了解，特選出瑪麗·卡特最近所著纖維化學綱要一書（Mary E. Carter: Essential Fiber Chemistry）交與逢甲工商學院紡織工程研究所研究生：施明光、楊文賓、洪江源、張世賢、劉成功、蔣敏洵、陳建智、王宗凱、陳旻志、陳永發、林玲修、劉炳宏、王權泉諸君譯成中文，並請林清安副教授，雷澄環講師呂秋光講師協助校訂。最後由永綏詳予審閱。

本書得以付梓，全賴林雷呂三位先生詳為校訂及逢甲研究所諸位同學，同心翻譯，在此謹致謝忱！

唯翻譯倉促，漏誤之處，在所難免，尚祈國內外先進，不吝指正。

許 永 綏
東海大學工學院
民國六十九年五月

目 錄

原 序

譯 序

第一章 棉	1
一、前 言	1
二、構 造	1
三、性 質	4
四、整理加工	5
五、其他的加工處理	19
六、其他的纖維素纖維	27
參考文獻	28
第二章 嫫 縲	31
一、前 言	31
二、纖維的成形	32
三、嫫縲的性質	39
四、纖維的改質	41
五、輪胎用嫫縲	49
參考文獻	49
第三章 醋酸纖維	51

一、前 言	51
二、醋酸纖維的製備	51
三、醋酸纖維素纖維	54
四、三醋酸纖維素	57
參考文獻	60
第四章 羊 毛	62
一、前 言	62
二、構 造	62
三、物理性質	67
四、化學性質	71
五、整理工程的各種反應	78
參考文獻	82
第五章 聚醯胺纖維	85
一、前 言	85
二、尼龍 66	86
三、尼龍 6	93
四、其他的尼龍	103
參考文獻	104
第六章 聚丙烯腈纖維	107
一、前 言	107
二、構 造	107
三、化學反應	111
四、改質的聚丙烯腈	118
參考文獻	119
第七章 聚對苯二甲酸乙酯	122
一、前 言	122

二、化學和物理構造	122
三、纖維性質	124
四、纖維性質的改變	129
參考文獻	135
第八章 聚烯烴纖維	137
一、前言	137
二、聚烯烴纖維的性質	138
三、輻射反應	139
四、衰解及穩定	140
五、改質纖維	143
參考文獻	169
第九章 彈性纖維	171
一、前言	171
二、結構	171
三、纖維性質	177
四、安定劑和加工劑	178
參考文獻	179
第十章 玻璃纖維	181
一、前言	181
二、構造	181
三、表面性質	184
四、加工處理	186
五、複合材料中的玻璃纖維	192
參考文獻	195
索引	198

第一章 棉

一、前言

棉花是今日世界上幾種天然纖維素中使用最廣的，因為其他纖維素纖維像亞麻、苧麻、黃麻、西薩爾麻等之製成品由於物性的關係，所以於今日市場中其生產及消費量均不及棉花多。棉纖維是由棉仔上之單細胞物質成長而成，屬於 *Gossypium* 種。商業上主要有 *G. hirsutum* *G. barbadense* 和 *G. arboreum* 三種，每一種類有數種變化和扭曲而且在幾何學及機械學上均不相同。纖維的形成過程很明顯地分成好幾個步驟，而每一步驟均以一種複雜，單相之結構生長加附於纖維素上。纖維的成長為一種單細胞之長方向成長，約 13~20 天生成外表皮，等到長度成長完全之後，然後更進一步發展纖維表皮內的組織以增厚細胞壁。此種內部的纖維素稱為次層細胞壁。它無法完全填滿纖維內部，完全成長之後仍會留下一中心空孔，內有髓質。

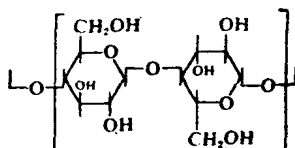
二、構造

A. 化學方面

棉纖維是屬於天然的全纖維素，在化學上可稱為聚(1,4-B-D-脫水吡喃葡萄糖 anhydroglucopyranose)，其重複單位 (repeat unit) 如下：

棉纖維素的聚合度 ($n/2$) 約 3000，但事實上可能超過 30,000，因

爲在析離及精製過程中難免會產生分解作用。結構中的第一級，第二級氫氧基及（酚鏈型 β -配糖體）在化學性質及整理加工中扮演重要的角色，而棉具有高度結晶性是由於分子間及分子內之氫鍵及纖維素鏈間的剛性所致，若想更進一步了解棉



纖維的性質，則必須更詳細地考慮，纖維素是如何被排列而造成超分子（supramolecular）的。

B. 物理方面

1. 超分子的構造 次層細胞壁（secondary wall）的成長是纖維素以原纖維（fibrils）的方式沈積而成。原纖則由微原纖（microfibrils）構成，微原纖是由順向度很好的聚合分子長鏈而成，因此而形成結晶。纖維素中的微原纖約有 0.015μ 寬，及 $\frac{1}{2}$ 大小的厚度（聚集成片狀者大都有 0.1μ 的厚度）。纖維素原纖沿纖維軸方面形成一旋轉角度，此角度和橫截面及纖維軸面間之夾角爲一定。其旋轉角度經以纖維素 0.02 反射儀（002 diffraction arc）(1)測定的結果。一般的棉纖維的螺旋角度約爲 35° ，次層細胞壁上之原纖性質已被 Rollins 及 Tripp (2)利用電子顯微鏡證明。纖維素中的原纖其成長方式爲片狀的成長而且還分成日一夜的循環方式，並且和溫度，內部之含水率，濕氣和光強度等均有關係。關於成長層和影影改變的因素間的關係，目前仍在繼續研究中，尙未完全了解(3)。

棉纖維外觀形態上的唯一特點就是次層細胞壁上的原纖，經纖維軸向以由左到右方向的旋轉沈積起來。在這些翻轉的位置，一般被認爲是造成纖維素上弱點（Weak point）的原因，因爲當施以單軸方向的張力時，發現其斷裂點，常在此位置上。另一方面，棉纖維素中翻轉的地方具有 8% 的展延性，但這部份的原纖卻有較高的順向度及結晶度，故會在此發生斷裂。同時吾人也注意到，天然纖維素纖維中只有棉纖維具有旋轉翻轉(4)。

2. 微細構造 纖維素單位細胞的大小和結晶的反射指數和聚合體生長過程中所受的化學反熱作用有關。目前纖維素被認為具有4種細胞單位體，分別為纖維素Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ和Ⅳ。纖維素Ⅰ是沒有被處理過的棉纖維素中結晶區域的纖維素。纖維素Ⅱ是纖維素Ⅰ經以18~20%之NaOH處理以後得到的。纖維素Ⅱ可能由纖維素以乙基胺(anhydrous ethylamine)處理而得的(5)。纖維素Ⅳ，其單位結構的論點相當多，可能是由纖維素Ⅰ，Ⅱ或Ⅲ和乙烯二胺(ethylene-diamine)複合物以二甲基甲醯胺(dimethylformamide)在160°C下處理而得(6)或由纖維素Ⅲ在250°C下用甘油作用而得(7)。

最近由Liang和Marchessault (8)所描繪而得的單位細胞是由氫鍵所成的網狀結構，其中纖維素鏈有平行及不平行者。分子間的氫鍵有：(1)非平行鏈上C₆上的氫氧基和平行鏈上配糖醯鍵的氧原子間和(2)平行鏈上C₄上的氫氧基和不平行鏈配糖醯鍵的氧原子間和(3)鄰近的C₆和C₄上氫氧基間的氫鍵，也有C₆上的氫氧基和葡萄糖配上的氧環相鄰近間的氫鍵(如圖1所示)。

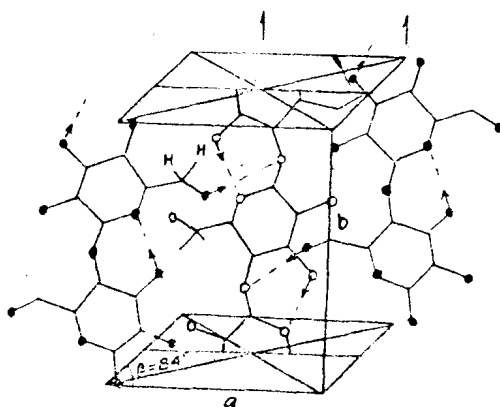


圖1 由Liang和Marchessault描繪的纖維素單位細胞

三、 性 質

A. 物理方面

棉纖維在長度、細度、強伸度、旋轉週期和成熟度 (maturity) 方面均有不同的變化。這些改變和遺傳，生長的环境，比如雨量、濕度、日光、營養，以及收穫方法均有關係，在任何一年的收穫，任何一包中的任何一根纖維其物性方面均有相當的差別，其性狀大約如表 I 所示：

表 I

性 質	範 圍
纖維長度 (Fiber length)	$\frac{7}{8}$ - $1\frac{1}{16}$
纖維細度 (Fineness) (weight/in., μ g)	2.7-5.5
纖維強度 (Tenacity) g/den. dry	3.0-4.9
wet	3.3-6.4
纖維伸度 (Elongation) %	4-13
纖維比重 (Specific gravity)	1.54-1.56
(回潮)率 (Moisture regain) (70°F, 65% r.h.)	7-8

由超分子的一般性討論中可發現到：棉纖維由於高度的順向導致其具有高強力及低延伸度。Rebenfeld (9)已將原纖的順向度與物理性，化學性之間的關係作了詳細敘述。

B. 化學性質

纖維分子受酸作用產生水解，水解作用是 β -配糖鍵產生分解作用而生成一加成還原末端基 (additional reducing end)。水解反應的速率及程度和酸的類型 (如有機酸或無機酸)，酸的濃度，溫度與纖維素的反應性有關。事實上，早期測定結晶度的方法均基於一精密控制條件下酸水解速率及程度。但這種方法卻受到質疑，因為在可反應區

域初受到作用發生分解時，反應使結晶性增大。

纖維素與碱之間的反應變化更多，而且反應方式和有沒有氧存在有很大的關係。在商業上而言，在缺氧情況下所發生的分解作用較不重要。此種反應並非不規則的 (Random)，而是由聚合鍵的還原末端基 (reducing end) 開始。在 “peeling-type” 反應中，乙糖酸 (Saccharinic acids) 可以由用 D-glucoisosaccharinic acid 控制下由每個葡萄糖循環單體逐步生成。若有氧存在時，碱的分解反應可以很適當地以氧化碱化纖維素來說明。在此種情況下其分解作用則呈不規則狀態，此可由反應後其分子量減低看出，此種反應對製造燐綳過程中的成熟作用 (ageing) 很重要，在燐綳一章有詳細的論述。

其他可能的反應是纖維素的氧化，一般來說這並不特殊，但過碘酸，過碘酸鹽及含氮氧化物特別是四氧化二氮 (N_2O_4) 等例外，過碘酸及過碘酸鹽會將 C_2, C_3 兩隣近的二級羟基氧化成醛基。而四氧化二氮 (N_2O_4) 則會將 C_1 上的一級醇氧化而成羟基。當和 N_2O_4 作用時亦會產生一些還原基因及氮酯基。在聚合葡萄糖鏈上的三個羟基一部份的氧化作用如下圖表 (下頁起頭者)。

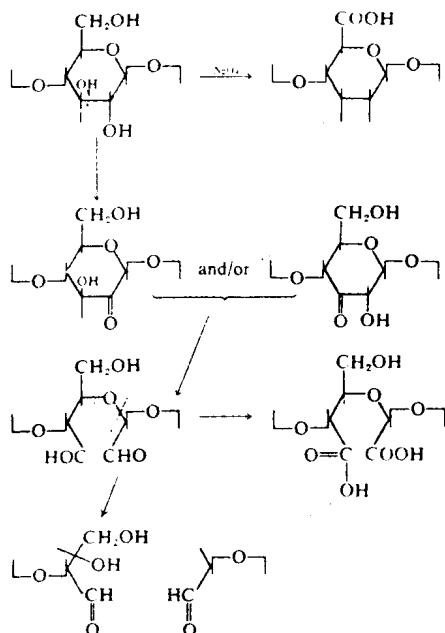
雙醛基會水解生成乙二醛 glyoxal 及 O- 亦蘇糖 (o-erythrose)。

有關棉纖維的其他特性是：易燃性，親水性，在水中易膨脹而且易被某些細菌及酵素作用，日光中的紫外光線會增進空氣中的氧作用纖維素生成“氧化纖維素”而使棉纖維的強力減弱，利用 uv 射線照射纖維素，結果則發生減聚作用 (Depolymerization) 而且結晶部份也減少。

四、 整理加工

A. 精練和漂白

棉纖維的主要成份為纖維素，其中含有少量之蛋白質，果膠物，棉臘，有機酸 (像蘋果酸和檸檬酸)，單糖和少量之金屬鹽。非纖維素物質包括約 0.5% 的油與蠟，1% 的含氮化合物和 1 ~ 1.8% 礦物鹽 (10)。在商業上除去這些不純物的過程通稱“精練及漂白”，而且這些處理均



於布紡成織物時進行。因為一般經紗都覆蓋上澱粉（上漿），或其他薄膜狀物，這些物質中又含有油滑劑等以減少織布時的磨擦。布疋以後需以適宜的酵素或浸入稀酸中褪漿，水洗之後，將布疋加熱再以稀鹼除去大部份澱質。這些處理均很緩和，因此布疋的強力減低甚微。漂白用以除去布疋上殘留不純的色素，漂白可能使用氯化物或過氧化物類的氧化劑。

氯化物類的漂白方式主要包括亞氯酸鈉和次氯酸鈉。雖然在商業上也有些應用亞溴酸鈉，二氧化氯和氯氣物，但仍以亞氯酸鈉及次氯酸鈉(2)主。浴槽中的 pH 值必須仔細控制其穩定性並防止氯化化合物氣體的生成。此種控制法通常是加入碳酸鈉，可是最近發現磷酸二氫鈉的效果很好(1)。

過去數年採用過氧化物漂白已引起很大的興趣，已在商業上廣泛應用，其中以過氧化氫及過醋酸使用最多。但是浴槽中的 pH 值仍需仔細的控制，若施用過氧化氫將 pH 值控制於鹼性液中則精練及漂白可同時進行。如在酸性或中性浴中則過氧化氫離子的釋出太慢，但在太強的鹼中則過氧化氫不穩定而且會釋出氧氣。浴槽中溶液的穩定性可由矽酸鈉或矽酸鎂來控制。但矽酸鹽可能會沉積在織物和機械上，特別是染料的吸附殊有不良影響，通常此可利用較多的鹼比如氫氧化鈉和碳酸鈉等來控制。

B. 絲光加工 (Mercerization)

1850 年 John Mercer 發現棉纖維利用苛性鈉處理會導致纖維的膨脹，而長度則會收縮，不久 Horace Lowe (1889~1890) 證明當棉紗或織物利用鹼液處理時若施加張力則會有高度的光澤生成。目前絲光加工的意義就是棉織物在不加張力下或在不同的張力下用 12~25% NaOH 處理之，稱為絲光加工，其溫度則隨鹼濃度之減少而降低。

一般絲光加工處理程序隨目的不同而改變，典型的處理程序是將棉紗或織物用苛性鈉 (通常 18~25% NaOH) 溶液於 35~40°C 處理 1~4 分鐘，使之完全膨潤。處理以後再以 50~60°C 之熱水洗淨，然後用稀酸 (1~3% AcOH, H₂SO₄) 水洗以除去殘留織物上之 NaOH，最後再利用鹼性的柔軟劑水洗中和剩餘之游離酸。織物再在 110~115°C 下乾燥，通常絲光加工均以些微之張力以控制織物長寬之收縮。當絲光加工時織物若不加張力以控制織物長寬之收縮，當絲光加工時織物若不加張力則會產生過量收縮，若在張力下則織物具有半彈性的性質。

絲光加工是將棉纖維中之結晶單位結構由纖維素 I 轉變成纖維素 II，此為不可逆反應。鹼液處理亦會將結晶度由 70 減少到 50%，而且結晶亦會減小，此外纖維的性質亦會改變，有 (1) 吸濕性增高，(2) 染料之吸收性增大，(3) 橫截面積增加，(4) 橫截面變得較圓。若絲光加工在處理過程中施加張力或在水洗前後除去張力，則可增加紗或織物的強力及光澤。若在不加張力下進行絲光加工則會減少紗或織物的長度，而使斷裂伸度及彈性恢復率增大。由於纖維中結晶度的減少，致使纖維密度微量減

少。這些性質的改變的程度和原棉的特性，紗的結構組成（加捻或丹尼）織物的結構有關。

絲光加工必須在織物經過精練漂白以後，或織物原來是白色的情況下進行。如果不考慮處理問題，絲光加工所用的潤濕劑，必須要能使織物或紗完全均勻的浸透，而灰色的布料更須施用適當的潤濕劑。

C. 化學性的改質—交鏈反應 (Chemical Modification Via Crosslinking Reactions)

當第一號專利有關防縮免燙棉的專利，約在 40 年以前已由 Too-tal, Broadhurst 和 Lee 三氏共同提出申請。他們是利用樹脂的縮合反應而獲得成功，所用的反應劑像尿素一甲醛和酚甲醛，但是有關分子間的反應原理，則知道很少。目前有關這種作用的原理已廣為人們所了解，其反應是利用樹脂和棉中葡萄糖單位體上之氫氧基產生交鏈作用。曾有很多科學家在尋找可使用的交鏈劑上作過很多試驗，而且最近又提出交鏈劑在纖維素分子上作用位置的重要性。科學家已經發現有許多反應劑其中有的呈單分子狀態，有的為低分子量的聚合物，只具有二個或三個作用基因。這些反應劑尚須加入催化劑的協助，在高溫下和纖維素不同分子間的氫氧基進行縮合作用。典型的處理程序是壓吸烘乾—焙處 (pad-dry-cure)，烘乾 (drying) 溫度約在 100°C 下完成。但焙處 (curing) 則視各種反應劑產生交鏈之溫度而定，一般約 $135^{\circ} \sim 165^{\circ}\text{C}$ 。

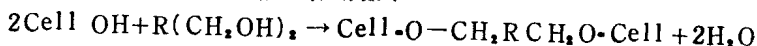
最近有一種新的趨向就是利用照射技術作化學性改質以達到防縮，防縮的目的，而且已引起商業界的興趣。有關這方面的經濟問題仍需再進一步研究。因為照射過程可能用 x 光，電子，中子， α 和其他粒子撞擊，能使具有足夠的能量離子化。要使化學鍵破壞，照射強度大約要 20eV （雖然它和 5eV 之強度相似）。若使用之照射能源是 β -射線（係一種高能量之電磁波）或 γ 射線（是一種高能量之電子），可能需要 300KeV 到 1MeV 。雖然 β -射線并不相同，但它們的作用則極相似。在以 N-羥甲基丙烯酸醯胺 (N-methylolacrylamide) 作防皺縮加工時利用照射能作“焙處” (Cure) 的報告由 Walsh, Jin 和 Arms-

trong(12)所共同研究提出。

1. 交鏈劑 (Crosslinking Agents) 最古老而又最重要的交鏈劑的反應基，是利用二胺 (diamino) 及二胺化合物 (diamido compound) 和甲醛作用以生成二胺 (diamino)，及二胺羥甲基 (diamidomethylol) 之附加物。這些反應基和纖維上的氫氧基在酸性催化劑及高溫下起作用。自由酸，像乳酸 (lactic) 檸檬酸 (tartaric) 鹽酸或潛伏性的路易士酸 (Lewis acids)，像硝酸鋅，氯化鎂，均可用作催化劑。其他催化劑像硼酸氟鋅 (Zincfluoroborate) 硫酸銨，磷酸銨，和具氯化氫胺 (amine hydrochlorides) 亦有人研究使用，通常使用的交鏈劑包括下列數種：

其他的交鏈劑尚有：乙縮醛 (acetals) 砒 (sulfone) 的衍生物，氮丙啶 (aziridine) 衍生物。有些交鏈劑需要較強的路易士酸 (Lewis acid)，通常，羥甲基 (methylol group) 的催化作用和定所附着一半的碱度有關。

羥甲基作合物和棉纖維的作用如下：

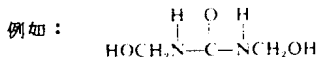


最早是利用尿素一甲醛及三聚氰胺甲醛樹脂作用，這類反應有兩種：即可能和纖維素起如上之反應；也可能自身產生縮合反應生成三度空間的樹脂。一般的觀念均認為其起共價交鏈反應較起自身縮合為多。對這方面的全體觀念並未完全解決。不過已知樹脂加入纖維中產生共價交鏈的數量則很少。

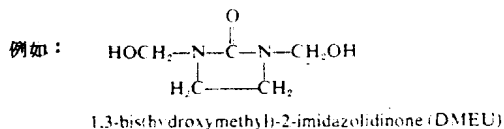
剛剛開始的交鏈反應，使棉布的強紋恢復角由 160° 增大到 $200 \sim 220^\circ$ 。在 1950 年代即洗即乾 (Wash and wear) 所要求的皺紋恢復角約 $230 \sim 260^\circ$ 棉布具有平滑乾燥性。目前的要求則為 $280 \sim 320^\circ$ ，防皺的觀念是利用藥劑和布起作用，在高溫下延遲到反應劑和織物起縮合反應而固着在布上為止。這種過程將交鏈劑表面加工移轉到衣服的內部結合的加工生產。此處，在布經預定的溫度及時間 Curing 之前必先給予一適當的褶縐處理，以達到所要求之目的。

目前許多科學家已提供很多有關交鏈過程的知識及衣服의 永久定型

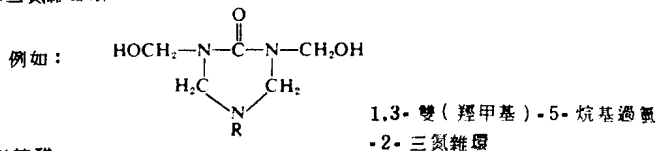
(1) 脲甲基尿素



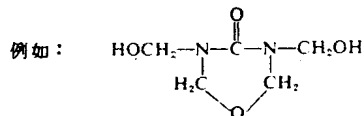
(2) 環乙基尿素 (13)



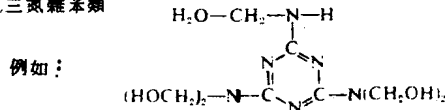
(3) 三氮雜環類



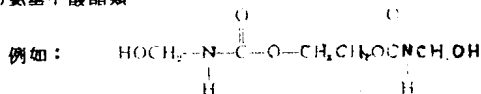
(4) 糖醛



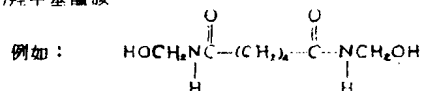
(5) 三氮雜苯類



(6) 氨基甲酸酯類



(7) 脲甲基醯胺



。這些方面多得有專利權，由 Warnock 和 Hubener (14)，Buck 和 Getchell (15) 和 Hurwitz (16) 所提出。永久定型加工過程由 Hep-