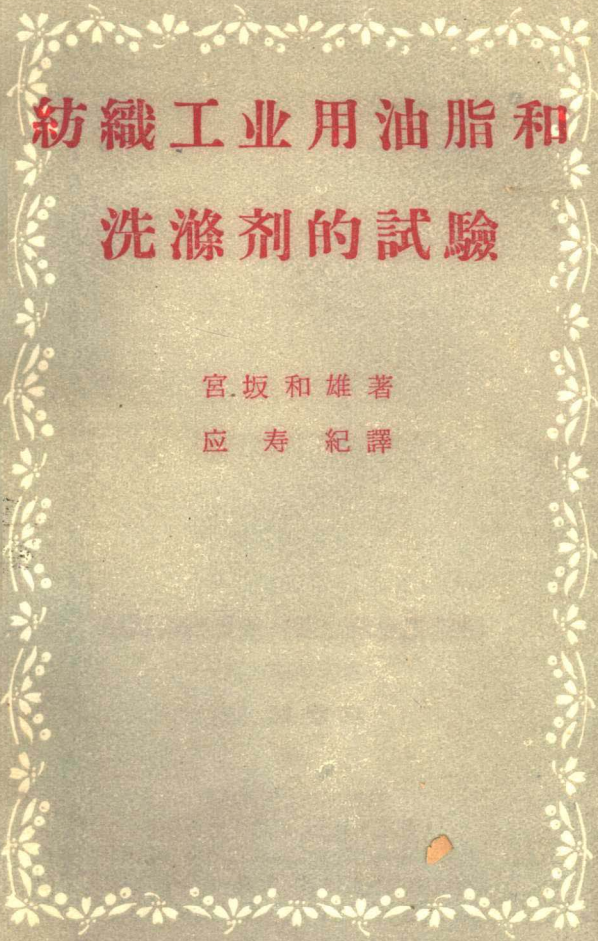




紡織工業用油脂和 洗滌剂的試驗

宮坂和雄著
应寿紀譯

紡織工業出版社



紡織工業用油脂和
洗滌劑的試驗

宮坂和雄著
應壽紀譯

紡織工業出版社

1959年·北京

出版者的話

紡織工業中要使用很多種類的油脂、肥皂以及種種滲透劑和洗滌劑。這些材料的質量好壞，對紡織工業產品的質量有很大的影響。因此紡織工業按照具體使用目的對它們又各有特定的要求。從紡織工業使用的要求來看，對油脂、肥皂等要做哪些項目的物理試驗和化學試驗，使用怎樣的儀器和方法，有關這個專題的國內外資料，並不多見。

本書主要就在於介紹這方面的知識，取材於日本宮坂和雄著“纖維工業試驗法”的一部分。可作為紡織材料試驗工作人員的技術參考資料。

目 录

第一章 油脂的一般試驗法	(5)
第一节 油脂的物理試驗.....	(5)
第二节 油脂的化学試驗.....	(11)
第二章 紡織工业用重要油脂类	(25)
第一节 橄欖油.....	(27)
第二节 油酸.....	(31)
第三节 硬脂酸.....	(31)
第四节 鯨蜡油.....	(32)
第五节 牛油.....	(33)
第六节 蓖麻油.....	(33)
第七节 紅油.....	(33)
第三章 肥皂的分析	(37)
第一节 水分.....	(37)
第二节 总硷量.....	(38)
第三节 游离硷.....	(38)
第四节 結合硷.....	(39)
第五节 游离脂肪酸及不皂化油.....	(39)
第六节 脂肪酸.....	(40)
第七节 树脂及树脂酸.....	(40)
第八节 羧基脂肪酸.....	(41)
第九节 甘油.....	(42)

第十节 糖	(42)
第十一节 硅酸鹽	(43)
第十二节 食鹽	(43)
第十三节 乳化力	(45)
第四章 甘油	(46)
第一节 灰分及总硷量	(47)
第二节 游离硷	(48)
第三节 甘油	(48)
第五章 滲透剂及洗滌剂	(52)
第一节 滲透性的試驗	(53)
第二节 洗滌力的測定	(56)
第三节 起泡性的試驗	(60)
第四节 总脂肪量的定量	(61)
第五节 硫酸鹽及磷酸鹽的定量	(61)
第六节 結合亚硫酸的定量	(63)

第一章 油脂的一般試驗法

油脂类中有植物性油脂和动物性油脂；又有干性油和非干性油之別。此外，还有来自这些油脂的加工油。

油脂类的性質，依它的种类而有显著的差异。油脂中所共有的杂质也是多种多样的，主要含甘油、硬脂酸、各种脂肪酸的高级酯、游离脂肪酸、游离酯、膠質物、色素等；有时还混有大量的增重剂。

对油脂类仅仅檢驗粘度、比重、折射率等物理性状是不够的，还必须进行化学試驗。化学試驗主要的为酸值、皂化值、乙酰值、碘值、酯化等。

第一節 油脂的物理試驗

一、水分 对于油脂类中所含的水分，可按照油脂种类选择最适宜的定量方法。如果是非干性油，就先充分攪拌，使不溶性的硬脂酸得以均匀混和。然后用平底瓷皿采取有代表性的一定量的試料和攪拌用的玻璃棒一同称量之后，在 $100 \sim 105^{\circ}\text{C}$ 常常攪拌，促进蒸发干燥。并时作称量，注意重量的变化。如果干燥時間經過太长而有空气存在时，油脂一般会增加重量，因此，就不能得到正确数值。对于干性油或容易氧化的油脂类，須一面送入二氧化碳，一面操作，或进行真空干燥。

磺化油及其他的加工油，如含有大量水分，可預先在沙浴上靜靜地加熱，待大部分水分差不多蒸發掉後，再在 $100\sim 105^{\circ}\text{C}$ 恆溫干燥器中干燥、秤量。

也有採用有機溶劑定量的方法，但所用溶劑，應是不會和水混溶的，例如二甲苯就是適合這種目的的溶劑。將一定量的試料混入100毫升二甲苯中，暫時放置之後，蒸發二甲苯進行水分定量。用這個方法，能得到較正確的結果。此法特別適用於干燥困難的油脂類。

二、不溶解物 油脂中含有礦物質、有機物、金屬皂等不溶解物。這些雜質的定量，可秤取一定量的試料，以石油醚抽提，以古氏濾壩吸濾，再用少量石油醚反復洗滌之後，干燥、秤量。

不溶性的金屬皂，是將上面所得的不溶解物和稀硫酸共同加熱沸騰分解後，將游離脂肪酸用分液漏斗加醚吸濾而定量。

三、比重 測定比重，可使用斯普倫格爾(Sprengel) 比重管進行。對於在常溫時會凝固或渾濁的試料，必須適當升溫。在各種比重計中，以斯普倫格爾比重管使用最為簡便。

標準溫度為 15°C 。可使用同溫度的蒸餾水作標準物。但要求精密時，以使用 4°C 的蒸餾水為宜。如果需要在 15°C 以上加熱熔化而測定時，必須使用同溫度的蒸餾水為標準。將這些測定值換算為 15°C 的比重，每相差 1°C ，可增減0.00064。主要油脂的比重如表1所示。

表 1 油脂的比重 (15°C)

油脂的种类	比 重	油脂的种类	比 重
橄 欖 油	0.916~0.920	豆 油	0.924~0.928
花 生 油	0.916~0.922	芝 麻 油	0.922~0.926
棉 子 油	0.922~0.930	蓖 麻 油	0.950~0.968
椰 子 油	0.924~0.927	亚 油 仁 油	0.922~0.941
椿 油	0.915~0.916	乳 脂	0.926~0.940
猪 油	0.931~0.968		

四、粘度 粘度以使用雷德塢 (Redwood) 粘度計或恩格勒尔 (Engler) 粘度計, 如前述的測定。凝固或渾濁的試料, 可适当升温, 使成透明之后, 再进行測定。

五、熔点 測定熔点, 必須先除去共存的不溶解物、水分等之后方可进行。因此, 先加热至熔点附近, 在細长的容器中靜置, 使不溶解物沉降于底部之后, 将上部透明的油脂移入另一容器, 再蒸发去除水分。这时, 应当注意, 若作長時間的加热, 熔点会起变化; 急激冷却也有相当影响。待熔化物慢慢冷却凝固之后, 放置数小时再供試驗之用。还可使用酸性白土等吸着剂, 吸着去除水分、膠質物等雜質。

油脂类一般有二重熔化現象, 呈半透明状态时的温度是油脂初期所表現的始熔点, 到达完全透明状态的温度, 才是完全熔点。一般所說的油脂熔点, 是指油脂的完全熔点。

熔点的測定法很多, 最簡便的方法为毛細管法。将薄玻璃管在煤气焰上熔化, 拉伸成为直径 0.5~1 毫米、长 5 厘米

左右的毛細管，一端插入熔化了油脂中，約滲入至1厘米的高度。繼即拔出毛細管放置1晝夜，使管內的油脂完全凝固之后，將毛細管下端密接溫度計的水銀球懸挂在貯滿了水的燒杯中，每分鐘升溫 5°C 慢慢地加熱，測定油脂完全熔化而變成透明時的溫度。

也有在油脂類的熔化物中插入溫度計，使水銀球的周圍形成油脂薄膜，放置1晝夜之后，照上述方法在水中加熱，測定油脂1滴落下時的溫度。

又有在溫度計水銀球的周圍，卷繞鉑綫成小圓環，使在小圓環內形成油脂薄膜，用上述方法測定熔點。不論用上述何種方法，都必須在室溫中放置1晝夜以上后，再行測定。如果放冷凝固的時間不充分，測定值就會偏低。

六、凝固點 測定液體油脂的凝固點，用直接測定法不正確，故以採用間接測定法為宜。

用大型試管採取試料50克左右，在管的中央插入精密溫度計並加固定之后，慢慢地加熱熔化。繼將熔化物慢慢地冷卻，且作有規則的振盪混和，至稍生渾濁時為止。這時注意溫度計的溫度變化，而測定完全靜止時的溫度。

油脂凝固時放出潛熱，故溫度稍有上升，到了一旦靜止而凝固完全終了時，再行下降。這靜止時的溫度，相當於凝固點。

也有利用凝固時放熱現象來測定溫度上升的方法。此法的特征，在於先作成脂肪酸，可防止產生油脂類直接測定上，不明瞭溫度上升的缺點，而減少誤差。

脂肪酸可按如下的方法作成。但在这时，必須極力防止氧化作用和混入水分。

取試料約 50 克，混入 95% 的酒精 100 毫升，加苛性鈉 15 克施行攪拌。在附裝逆流冷凝器的水浴上沸騰 30 分鐘左右，等完全皂化后蒸发掉酒精。繼將殘余的皂化物溶解于少量蒸餾水中，作成約 500 毫升的總容量，添加甲基橙幾滴，再加 0.1 規定鹽酸溶液至呈桃紅色之后，在水浴上加熱以分離脂肪酸。然后用虹吸管尽可能完全除去水溶液，然后以干燥滤紙過濾脂肪酸。这样反复操作，至成为透明的脂肪酸后进行干燥。采用大型試管中将所得到的脂肪酸 30~40 克熔化后，如上所述那样，插入精密溫度計，并使之固定在管中心的位置，并将試管插入广口瓶中，亦在中心的位置上固定，慢慢地冷却。到管壁上結晶性的物質生成时，將試管靜靜地回轉振盪，以測定溫度急激上升而靜止时的最高溫度。这溫度叫作脂酸冻点。

各种油脂的熔点和凝固点如表 2 所示。

表 2 油脂类的熔点及凝固点

油脂种类	中 性 脂 肪		脂 肪 酸	
	熔 点 °C	凝 固 点 °C	熔 点 °C	凝 固 点 °C
橄 欖 油	—	— 6~10	19~29	17~26
棉 子 油	—	— 1~4	34~40	28~36
椰 子 油	20~28	14~23	24~27	16~21
菜 油	—	— 10~0	17~21	12~19
猪 油	36~48	26~32	35~47	34~42
乳 脂	28~35	20~23	38~45	33~38

七、折射率 油脂的折射率，依其种类、純度等而有不同。如果大体上知道油脂的种类和粘度等，就可测定折射率。

折射率的测定，使用折射計。折射計中主要的有：阿貝（Abbé）折射計、普弗里 pulfrich 折射計、浸漬折射計、蔡斯（Zeiss）折射計等。

阿貝折射計，不适用于精密测定，但能够迅速简单进行测定，操作方便。尤其是纖維工业上所用的油脂类，如只須知道概数，使用阿貝折射計最合适。阿貝折射計能够测定折射率的范围为1.3000~1.7000，最大精密度为0.0001。为了保持一定的温度，先在装置稜鏡的管内通入所需温度的水，用溫度計检查温度的变化，作成一定温度后而进行测定。即打开上面的稜鏡，均匀散布試料几滴之后关闭，使接目鏡的焦点和十字綫一致。然后慢慢地轉动稜鏡，就可出現明暗度最显著之点。这个位置，可由所附装的刻度上讀出。如果，境界綫有着色的情况，那么，可以調节望远鏡底部的螺絲以求消色。温度的变化，应保持 0.2°C 范围以内，同时必須防止因温度变化而发生折射率的变化。油脂类的温度系数为0.000365左右。蔡斯折射計也有类似的構造，不同的只是测定范围縮小得很多。

主要油脂的折射率如表3。

表 3 油脂的折射率

油脂的种类	測定溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	折 射 率
豆 油	20	1.4803
蕎 麻 油	15	1.4799

續前表

油脂的种类	測定溫度(°C)	折 射 率
亞 麻 油	15	1.4835
花 生 油	60	1.4545
椰 子 油	60	1.4539
牛 油	60	1.4510
奶 油	60	1.448

第二節 油脂的化学試驗

一、灰分 試料約10克，先在瓷或鉛坩堝中秤量，灼熱灰化后再秤量。如果白色的灰分大量存在時，就意味着有鈣肥皂存在，必須進行鈣的定量。

去除不溶解物，可先將灰分溶解水中，用定量濾紙過濾，洗滌，再將濾紙及濾液灼熱，使完全灰化而秤量。

二、油脂量 取試料一定量，在蘇氏萃取器中用石油醚提取5小時以上，對提出物中所存在的油脂進行定量。

也可以用減去水分、不溶解物、灰分等方法，計算純油脂量。

三、不皂化物及脂肪酸 取入試料約5克，置100毫升圓底燒瓶中加入50%苛性鉀溶液5毫升及甲醇30毫升之後，在附裝冷凝器的水浴上加熱2小時，加熱時要時常振盪。這樣，在皂化反應完成後，將生成的肥皂酒精混合物和蒸餾水50毫升一同移入分液漏斗；燒瓶先用蒸餾水充分洗滌，再用石油醚約30毫升施行振盪洗滌。然後將洗滌液并入分液漏斗中作激烈

的振盪，分離醚層。如果分離速度緩慢或形成乳狀液時，可補加酒精。當酒精量充足時，能使分離快速進行。除去下層液，殘余的石油醚，加蒸餾水30毫升及少量酒精振盪，充分洗滌。普通，這樣反復操作3次左右，則溶解了的皂分能夠完全除却。

其次，再把下層液移入分液漏斗，用石油醚振盪提取後，將這次醚提出液併入前面的醚提出液中。這樣反復同樣的操作3次之後，將醚提出的混合液蒸发、干燥秤量，進行不皂化物的定量。在不皂化物中，有蛋白質、樹脂、碳化氫及高級醇等（如動物油中的膽甾醇和異膽甾醇，植物油中的植物甾醇）。肥皂液及洗滌液，可作脂肪酸類定量之用。先在水浴上加熱蒸发而除去酒精，將肥皂再溶解水中移入分液漏斗，加入過量的鹽酸，用石油醚提取其游离的脂肪酸。這時，常剩下不溶性殘渣。這種不溶解物，是由羥基脂肪酸或樹脂酸組成的。把提出的石油醚，移入預先干燥秤量了的燒瓶中，把醚蒸发去掉後，將殘渣干燥秤量。

不溶性殘渣，用石油醚洗滌2~3次，繼用熱酒精處理，溶解羥基脂肪酸及樹脂酸。將它濾出，用鉑或瓷皿蒸发干燥，然後秤量殘渣而定量。

酸類有的含有礦物質。礦物質的定量方法，是將殘渣灰化、秤量。

樹脂酸，溶解一部分於石油醚中，可採用下法檢定。取脂肪酸約1克置試管中，加乙醚少許，加熱溶解呈透明後，澆在瓷板上冷卻。滴下濃硫酸1滴，若呈紫色，即說明有樹脂酸存在。可採用和肥皂定量相同的方法，進行樹脂酸的定量。

油脂中所含的高級醇，主要为胆甾醇、异胆甾醇、植物甾醇等。植物甾醇为植物油的主要成分，而上述其他高級醇则存在于动物性油脂、蜡等之中。如动物油中含有植物甾醇，则可以把这种动物油看作是以植物油增量的或已变性的。如果既含有胆甾醇又含有植物甾醇，则可认为这种油是混合油。把这些高級醇类，作成乙酸鹽，测定熔点，就能够检出。即将脂肪酸50克和少量乙酐一同在水浴上加热几分鐘，蒸发掉过量的乙酐，残渣溶解于少量热酒精中而結晶。这个結晶，用酒精施行2~3次再結晶后，干燥，测定熔点。乙酸胆甾醇的熔点为 $144.3 \sim 114.8^{\circ}\text{C}$ ，乙酸植物甾醇的熔点为 $125 \sim 137^{\circ}\text{C}$ 。

此外，也有用毛地黄皂甙分离的方法。一般不皂化物完全溶解乙酸中，有时虽冷却也不分离，是由于有脂族醇存在的緣故。混有大量碳化氢时，在混合液的表面形成透明的油状層。但亦有高級醇类同时共存的情况。所以必須分离下層而作检定。如果，不皂化物完全溶解于乙酸中，因冷却而分离結晶时，就意味着有脂族醇、胆甾醇、植物甾醇等存在。

不皂化物中所混入的醇类，可用下法测定其近似值。即称量不皂化物，加入約倍量的乙酐，然后附装逆流冷凝器加热沸騰，使完成醋化反应。将它注入沸騰水中而使过量的乙酐分解，冷后用已知重量的古氏滤坩过滤，用水反复洗滌残渣，至醋酸完全消失之后，干燥、称量。根据这样所求得的重增加及熔点等，可由表4大概查出所含的醇的种类。

表 4

醇类的特性

种 类	組 成	熔点 (°C)	碘值	乙 酸 盐		和乙酐加 热 时 的 重量增加
				皂 化 值	熔点(°C)	
鯨 蜡 醇	$C_{18}H_{34}O$	50	0	197.5	22~23	17.2
十 八 醇	$C_{18}H_{38}O$	59	0	180.0	31	15.5
虫 蜡 醇	$C_{26}H_{54}O$	79	0	128.1	65	10.6
蜂 蜡 醇	$C_{30}H_{62}O$	85	0	116.7	70	9.6
胆 甾 醇	$C_{27}H_{46}O$	148.5	68.3	135.5	114	11.3
異胆甾醇	$C_{27}H_{46}O$	137.8	68.3	135.5	—	11.3
植物甾醇	$C_{27}H_{46}O$	137.5	68.3	133.5	125.6~137	11.3

四、游离脂肪酸 称取試料約2克置烧瓶中,加中性酒精25毫升,在水浴上加热成完全溶解状态,以酚酞为指示剂,一面激烈搅拌着,一面用0.1規定苛性鈉溶液滴定,至呈微紅色之点为滴定終点。0.1規定苛性鈉溶液1毫升,相当于0.0282克油酸。

五、碘值 碘值以100克油脂所吸收的碘量表示。測定碘值用的标准碘液,有种种制成的方法。

哈努斯(Hanus)法 将6.6克碘溶解于500毫升冰醋酸中,一面在水浴上加热,一面添加1.5毫升溴水,使生成溴化碘,然后冷却,貯藏于冷暗处。

維斯(Wijs)法 将13克碘溶解于1000毫升冰醋酸中,采取这溶液25毫升,用0.1規定硫代硫酸鈉溶液滴定,决定了力值后,送入干燥了的氯气,再用0.1規定硫代硫酸鈉溶液滴定,可調節,使卤的含量恰好2倍。

还有一种方法是用三氯化碘9.4克及碘7.2克，分別和冰醋酸共同加热溶解后，将混合液用冰醋酸稀释为1升的总容量，作为标准溶液。

油脂的采取量，应根据油脂种类的不同而作适当的加減即固体脂肪用0.8~1.0克，干性油用0.15~0.2克，非干性油用0.3~0.4克为宜。将油脂試料放在500毫升左右的有塞瓶中，加四氯化碳10毫升溶解之后，添加上述的碘标准溶液20毫升，振盪。如溶液渾浊时，可追加四氯化碳使成透明，并将玻璃塞用碘化鉀溶液湿润，防止碘的挥发而貯藏于冷暗处。至于放置的时间，依試料种类各不相同，非干性油为30分鐘，干性油为3~5小时，半干性油为1~2小时。次加10%碘化鉀溶液之后，添加蒸餾水200毫升，以淀粉溶液为指示剂用0.1規定硫代硫酸鈉溶液滴定。另在同一条件下施行空白試驗，求出两滴定值之差，則油脂所吸收的碘量，可用下式計算。

$$\text{碘值} = \frac{(a-b) \times w \times 100}{C \times W}$$

式中a、b为空白試驗及实測时0.1規定硫代硫酸鈉溶液的滴定值，C为相当w克碘所需0.1規定硫代硫酸鈉溶液的量，W为油脂的采取量。

二种油脂的混合率，根据碘值可用下式求出概数。

今設 V_1 为混合油脂第1种成分的碘值， V_2 为第2种成分的碘值， V_0 为混合油脂的碘值，則第1成分的混合率A(%)如下：

$$A = \frac{(V_0 - V_2)}{(V_1 - V_2)} \times 100$$

六、皂化值 所謂皂化值,是指完全皂化1克油脂或蜡所需的苛性鈉量,以毫克为单位。一般是脂肪酸的分子量愈小而皂化值愈大。

称取試料1~2克置200毫升烧瓶中,注加酒精苛性鉀溶液25毫升后,在附装逆流冷凝器的水浴上加热1小时左右,使完成皂化反应。酒精性苛性鉀溶液是将苛性鉀40克溶解于少量蒸馏水中,添加純酒精,使成1升的总容量。

当皂化反应完成,而溶液完全冷却之后,以酚酞为指示剂,用0.5規定鹽酸溶液滴定(a毫升)过量存在的苛性鉀。

繼而在同一条件下施行空白試驗,确定0.5規定鹽酸溶液的所需量(b毫升)。然后,可用下式来計算皂化值。

$$\text{皂化值} = \frac{b-a}{w} \times 28.05$$

式中, w为油脂的采取量。各种油脂类的碘值及皂化值如表5所示。

表 5. 油脂类的碘值及皂化值

种 类	碘 值	皂化值	种 类	碘 值	皂化值
非干性油			半干性油		
橄 欖 油	79~93	185~196	棉 子 油	105~113	193~195
花 生 油	83~103	186~197	豆 油	127~137	192~194
蓖 麻 油	83~90	183~186	玉蜀黍油	111~130	188~193
菜 油	94~102	167~179	向日葵油	119~135	193~194