

苧麻纤维素化学与工艺学

——脱胶和改性

王德骥 编著

科学出版社

苧麻纤维素化学与工艺学

——脱胶和改性

王德骥 编著

科学出版社

2001



内 容 简 介

本书从纤维素化学角度出发,论述了苧麻纤维的脱胶、改性化学和工艺学。全书共分八章,深入地讨论了苧麻纤维素的化学成分、性质和相关因素之间的关系;水相体系中苧麻纤维素的界面动电化学原理;苧麻碱煮化学脱胶机理及化学助剂在快速脱胶中的作用原理;苧麻纤维的化学改性和阳离子化改性机理及技术等。

本书可作为纺织、轻工高等院校及其他纤维素化学相关专业的本科生、研究生的参考书,也可供纺织行业和从事纤维素科学技术研究的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

苧麻纤维素化学与工艺学——脱胶和改性/王德骥编著.

—北京:科学出版社,2001

ISBN 7-03-008226-5

I. 苧… II. 王… III. ①苧麻-麻纤维-练漂

②苧麻-麻纤维-化学改性 IV. TS123

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 76960 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

丽源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001 年 2 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

2001 年 2 月第一次印刷 印张: 11 3/8

印数: 1—1 500 字数: 293 000

定价: 25.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

序 言

苧麻昔称中国草(China grass),作衣着用纤维已有几千年的历史。我国是世界上的苧麻资源大国,苧麻纺织业在 20 世纪 80 年代曾一度成为我国出口创汇的主导产业之一。早至 30 年代,鄞云鹤、钱宝钧博士等人就开创了“先酸后碱煮”的苧麻化学脱胶试验。50 年代以后,为配合国民经济发展的需要,国内广泛地开展了快速脱胶和化学改性方面的研究工作,取得了不少科技成果,发表了众多的科技论文和实验资料。可以说,我国是世界上从事苧麻研究人数最多、成果最大、论文资料发表最多的国家。

苧麻脱胶和改性工艺学的发展,虽有六七十年的历史,但至今尚未形成一门理论完整、系统的学科。在很多重要问题上,经验性的说明、笼统的阐述较多,缺乏科学的理论解释和论述。武汉纺织工学院王德骥教授结合自己从事苧麻科学研究 20 年来的体会,归纳总结散见于有关刊物、杂志、书籍的各方面资料和苧麻脱胶改性方面的最新科技成果,进行理论上的阐述和系统化整理,为苧麻纤维加工工艺学学科的形成作了十分有益的尝试,填补了这一领域的空白。

本书既可供大专院校学生作教材使用,也可供从事这方面工作的工程技术人员在进行苧麻改性、开发高附加值产品时参考。由于苧麻是纤维素纤维的重要原料之一,因此了解本书关于苧麻脱胶和改性技术的论述,对其他轻纺行业的同志也将有所裨益。

陈克强

Abstract

Based on cellulose chemistry, this book deals with chemistry and the technology of ramie degumming and modification. The whole book consists of eight chapters and gives a further discussion of such problems as the connections between the chemistry ingredient, properties and the related factors, the interfacial electrokinetic chemistry of the ramie cellulose in aqueous phase system, the principles of chemical degumming of ramie soda boiling, the mechanism of chemical auxiliaries in fast degumming, and the chemical modification mechanism and its technology. With a lot of charts and data included, the book also introduces various new technologies, techniques and ways of ramie degumming and modification.

This book is meant for undergraduates and postgraduates in textile. Light industry engineering colleagues, those engaged in the related cellulose chemistry and scientific researchers in the fields of bast-fur-cotton will also find it a good reference.

前 言

20 世纪 70 年代末,一个偶然的的机会,作者接受了一项改进苧麻脱胶的科研任务。自此以后,与苧麻这个古老而悠久的“中国草”结下了不解之缘。由于科研工作的需要,经常奔波于广大苧麻之乡,从脱胶到改性到纺织染整都有着深入、密切的接触。在科研和生产的实践中,作者深深感到把苧麻纤维素科学建立为一门有理论有实践的专门学科的必要性和重要性,因此萌生了写作这本书的想法。

本书的内容很多是具有科学价值的,但也有些地方在理论性、科学性上尚缺严谨。因此,作者一面整理、写作,一面实际上是在进行着学术理论的研究。说得直率点,本书谨希望能作为建立一门学科的尝试。

在二三年的写作、出版过程中,作者得到了武汉纺织工学院(现武汉科技学院)领导和科研处有关部门的支持和帮助,院长陈克强教授特地为本书写了序言。同时本书也得到了社会贤达和各界朋友的支持和帮助,特别是东华大学(原中国纺织大学)邵宽教授、珠海市斗门县人民政府黄景湖先生、武汉市江夏区人民政府李传德先生、刘志海先生、红桃 K 集团谢圣明先生、张廷壁先生、香港中太发展公司高志中先生、深圳金科威公司西安办事处赵宏志先生,作者在此谨致以诚挚的谢意。

作 者

2000 年 4 月 28 日

于武汉纺织工学院

目 录

第一章 苎麻原料品质	(1)
§ 1.1 苎麻纤维理化性质与脱胶工程的关系	(1)
§ 1.1.1 纤维要具备一定的线密度	(1)
§ 1.1.2 原麻的胶质含量	(2)
§ 1.1.3 原麻的剥制质量及含杂率	(2)
§ 1.1.4 纤维要保持一定的物理性质以及柔软性、弹性 ...	(3)
§ 1.2 苎麻纤维主要物理性质与有关因素的相关性 ...	(3)
§ 1.2.1 苎麻纤维的形态	(3)
§ 1.2.2 纤维细度、强度和伸长率在苎麻不同部位的分布 ...	(4)
§ 1.2.3 纤维细度在苎麻不同季节的分布	(7)
§ 1.2.4 杨氏模量在苎麻不同季节的分布	(10)
§ 1.3 苎麻化学成分和纤维细度在不同季节生长期的 变化	(10)
§ 1.3.1 纤维细度与不同季节生长期内变化的关系	(10)
§ 1.3.2 苎麻化学成分在不同季节的变化情况	(13)
§ 1.3.3 苎麻纤维素聚合度在不同季节与生长期的关系 ...	(14)
§ 1.3.4 苎麻纤维素的超分子结构与生长期的关系 ...	(15)
§ 1.4 原麻管理与配麻原则	(16)
§ 1.4.1 原麻管理	(16)
§ 1.4.2 配麻原则	(17)
第二章 苎麻胶质成分与脱胶的关系	(19)
§ 2.1 半纤维素	(19)
§ 2.1.1 半纤维素的概念	(19)
§ 2.1.2 半纤维素的特性	(20)
§ 2.1.3 半纤维素的成分	(24)

§ 2.2	果胶物质	(28)
§ 2.3	木质素	(31)
§ 2.4	其他成分	(34)
§ 2.4.1	脂肪蜡质	(34)
§ 2.4.2	灰分	(35)
§ 2.4.3	其他	(35)
第三章	纤维素及其性质	(36)
§ 3.1	纤维素的组成及结构	(36)
§ 3.1.1	纤维素的化学组成及分子结构	(36)
§ 3.1.2	纤维素的物理结构(超分子或聚集态结构)	(39)
§ 3.1.3	与苧麻纤维素超分子结构联系的相关因素	(44)
§ 3.2	纤维素的化学性质	(45)
§ 3.2.1	纤维素的水解	(46)
§ 3.2.2	纤维素的氧化	(52)
§ 3.2.3	碱(NaOH)对纤维素的作用	(55)
§ 3.3	纤维素的物理化学性质	(67)
§ 3.3.1	纤维素对水的吸着机理和滞后现象	(67)
§ 3.3.2	纤维素的润胀和溶解	(70)
§ 3.3.3	纤维素纤维的表面电化学性质	(81)
§ 3.3.4	纤维素纤维的物理性质	(81)
第四章	水相体系中纤维素纤维的界面动电化学与乳化作用化学原理	(86)
§ 4.1	引言	(86)
§ 4.2	扩散双电位层理论	(87)
§ 4.2.1	表面电荷的产生和双电位层结构	(87)
§ 4.2.2	Couy-Chapman 的扩散双电位层	(87)
§ 4.2.3	Stern 理论	(91)
§ 4.2.4	双电位层的相互作用	(93)
§ 4.2.5	流动电位	(100)
§ 4.3	纤维素纤维表面电化学性质	(102)
§ 4.3.1	纤维素纤维在溶液中的双电位层	(102)

§ 4.3.2	ζ 电位的影响因素	(105)
§ 4.3.3	纤维的表面电荷与染色	(108)
§ 4.4	纤维在水系溶液中的吸附和渗透作用	(110)
§ 4.4.1	引言	(110)
§ 4.4.2	纺织加工化学中的纤维吸附过程	(112)
§ 4.4.3	纤维在水系中的渗透作用	(118)
§ 4.5	乳化作用原理	(123)
§ 4.5.1	乳状液的类型	(123)
§ 4.5.2	乳状液的制备和转移	(124)
§ 4.5.3	乳状液的不稳定性	(125)
§ 4.5.4	常用乳化剂的选用方法	(126)
§ 4.5.5	表面活性剂的作用	(127)
第五章	苎麻碱煮化学脱胶机理及化学助剂的快速脱胶作用	(131)
§ 5.1	苎麻碱煮的化学脱胶机理	(131)
§ 5.1.1	苎麻碱煮的综合化学作用过程	(131)
§ 5.1.2	碱煮过程中化学脱胶的阶段变化	(135)
§ 5.1.3	界面动电化学作用原理和原麻纤维表面多糖高分 子物凝胶的被覆形成机理	(142)
§ 5.2	无机化学助剂的快速脱胶工艺	(145)
§ 5.2.1	磷酸三钠、三聚磷酸钠和焦磷酸四钠的化学快速 脱胶作用原理	(146)
§ 5.2.2	磷酸三钠、三聚磷酸钠和焦磷酸四钠三种快速煮 练功效的评估分析	(149)
§ 5.3	表面活性剂复配的快速助剂脱胶工艺	(153)
§ 5.3.1	FN-10 苎麻脱胶助剂	(153)
§ 5.3.2	一级常压碱煮快速脱胶工艺	(156)
§ 5.4	不预酸重头煮的苎麻快速脱胶工艺	(158)
§ 5.4.1	大样生产的试验情况	(158)
§ 5.4.2	G [#] 、1 [#] 、3 [#] 助剂的作用原理	(159)
§ 5.5	高效预处理、脱胶和省略敲麻的苎麻短流程	

脱胶工艺	(161)
§ 5.5.1 原麻的高效化学浸解	(161)
§ 5.5.2 以化学松解代替敲麻的高效脱胶工艺	(162)
§ 5.6 尿氧浸泡苧麻的新型脱胶工艺	(165)
§ 5.6.1 实验的方法与结果	(166)
§ 5.6.2 工艺作用机理的分析和讨论	(166)
§ 5.6.3 大样试生产与效益比较	(169)
§ 5.7 化学快速脱胶述评	(171)
第六章 苧麻脱胶新技术、新设备的发展	(175)
§ 6.1 苧麻(长麻)脱胶新工艺、新设备生产线	(175)
§ 6.1.1 前言	(175)
§ 6.1.2 材料与方法	(176)
§ 6.1.3 生产线各单机的主要技术特征及其工作原理	(177)
§ 6.1.4 结果与讨论	(183)
§ 6.2 实用型短流程的带状精干麻脱胶工艺生产线	(189)
§ 6.2.1 鱼骨型悬挂式煮练麻架	(189)
§ 6.2.2 实用型带状精干麻的脱胶生产线	(197)
§ 6.3 带状麻复式进线开纤设备	(202)
§ 6.3.1 复式开纤机的基本结构和工作原理	(202)
§ 6.3.2 复式开纤机技术关键	(204)
§ 6.3.3 生产试验情况	(207)
§ 6.4 苧麻微生物脱胶应用新技术	(210)
§ 6.4.1 苧麻 T ₆₆ 微生物脱胶技术	(210)
§ 6.4.2 苧麻 X ₂₂₋₂₅ 微生物脱胶技术	(218)
§ 6.4.3 苧麻微生物脱胶技术述评	(220)
§ 6.5 关于苧麻脱胶新技术、新设备的展望	(222)
§ 6.5.1 关于化学脱胶的连续化问题	(222)
§ 6.5.2 关于快速煮练的助剂和工艺	(224)
§ 6.5.3 苧麻的生物脱胶问题	(225)
第七章 苧麻纤维的化学改性	(226)

§ 7.1 引言	(226)
§ 7.2 苧麻纤维的化学改性机理	(228)
§ 7.2.1 苧麻纤维改性的目的	(228)
§ 7.2.2 苧麻纤维化学改性的活化与溶胀	(230)
§ 7.2.3 苧麻纤维化学改性的再生与消晶	(239)
§ 7.3 苧麻纤维的碱法改性	(244)
§ 7.3.1 碱法改性依据	(244)
§ 7.3.2 工艺流程与工艺参数	(249)
§ 7.3.3 改性效果	(250)
§ 7.3.4 苧麻纤维碱法改性再生方法的改进	(253)
§ 7.4 苧麻的练改合一和碱-尿素改性	(256)
§ 7.4.1 苧麻的练改合一	(256)
§ 7.4.2 碱-尿素改性	(259)
§ 7.5 苧麻纤维的磺化改性和乙酰化改性	(264)
§ 7.5.1 苧麻纤维的磺化改性	(264)
§ 7.5.2 苧麻纤维的乙酰化改性	(269)
§ 7.6 苧麻纤维的烷基化改性与再生醇的体积效应	(274)
§ 7.6.1 苧麻纤维的烷基化改性	(274)
§ 7.6.2 苧麻纤维在醇体积效应中的再生问题	(278)
§ 7.7 苧麻纤维的乙二胺/尿素/水混合液的改性	(280)
§ 7.8 苧麻纤维的液氨处理	(286)
第八章 苧麻纤维的阳离子化改性	(291)
§ 8.1 苧麻纤维阳离子化改性机理	(291)
§ 8.1.1 引言	(291)
§ 8.1.2 阳离子化改性机理	(293)
§ 8.2 苧麻纤维的季铵盐改性	(298)
§ 8.2.1 工艺流程和工艺参数	(298)
§ 8.2.2 季铵盐改性苧麻纤维的染色性能和物理性能	(298)
§ 8.2.3 苧麻纤维阳离子化改性的有关问题	(301)

§ 8.3 苧麻织物的 CM 阳离子化改性	(303)
§ 8.3.1 苧麻阳离子化改性剂 CM 的合成	(304)
§ 8.3.2 苧麻织物的 CM 阳离子化改性工艺和染色性能...	(306)
§ 8.3.3 CM 阳离子化改性苧麻织物的染色机理	(315)
§ 8.4 苧麻织物的 STC 阳离子化剂改性	(321)
§ 8.4.1 苧麻织物的 STC 系列阳离子化剂改性	(321)
§ 8.4.2 STC 阳离子化改性苧麻织物的染色理论基础 ...	(323)
§ 8.4.3 苧麻织物的阳离子化改性及染色生产实践	(334)
§ 8.5 苧麻织物经 3-氯-2 羟丙基三甲基氯化铵的 阳离子化改性	(339)
§ 8.5.1 阳离子化基团接枝的影响参数	(339)
§ 8.5.2 棉布的阳离子化工艺流程(CF-1).....	(342)
§ 8.5.3 其他	(343)
参考文献.....	(344)

第一章 苧麻原料品质

§ 1.1 苧麻纤维理化性质与脱胶工程的关系

苧麻纤维的物理性质，与纺纱用途密切相关。苧麻纤维的优良性能是否得到充分发挥，与其初加工有着直接的关系。苧麻纤维的初加工，即脱胶过程的工艺与方法，是根据苧麻纤维的性能和纺纱工艺对纤维的品质要求而确定的。纺纱工艺的目的在于充分利用纤维材料的可纺性能，最大限度地纺出适合于一定品质要求的纱，从而生产出具有优良性能和特色的织物，来满足人民生活及工业生产日益增长的需求。

由于苧麻纤维存在于苧麻韧皮中，四周为胶质所包围，因此，如何利用好苧麻纤维的可纺性，在很大程度上取决于脱胶的效果。根据韧皮纤维的特点，纺织工艺对苧麻纤维有如下的要求。

§ 1.1.1 纤维要具备一定的线密度

众所周知，所纺纱线的支数取决于纤维的线密度、长度和长度整齐度。在纤维物理性能一致和纤维长度、长度整齐度一定情况下，纤维的线密度愈细，所纺的纱支就愈高。而苧麻纤维较细的，其一般物理性能也较好，能纺出高支数的麻纱，生产出细薄型的质优产品，充分显示出麻的自然特色和高雅风格，满足国内外市场对高档产品的需求，增加在国际市场上的竞争力。

这样，纺高支纱采用线密度细的纤维，而做普通和工业用布则用中、低细度的纤维，这样以合理地使用苧麻资源，做到优质优用，降低成本。一般来说，苧麻纤维线密度在 0.55tex ($1\ 800$ 公支)以上的，可纺 20.8tex (48 公支)的纯麻纱；纤维线密度在 $0.66\sim 0.625\text{tex}$ ($1\ 500\sim 1\ 600$ 公支)左右的，可纺

27.6tex (36 公支) 纯麻中支纱; 纤维线密度在 0.66tex (1 500 公支) 以下的可纺 133.3~105.2tex (7.5~9.5 公支) 的纯麻纱。

决定苧麻纤维线密度的因素很多, 例如品种、纤维生长的部位、纤维收割的季节及地区等等。可以说, 纤维线密度的粗细是苧麻原料的很重要的内在质量之一。如果脱胶不净以至于在精干麻里存在大量并丝, 同样会极大地降低纤维作为细度条件的可纺性。因此, 从脱胶的观点来看, 要保证纤维有一定细度, 其先决条件就是纤维的松散和充分分离, 所以要求精干麻的脱胶均匀, 夹生和硬条要严格控制一定标准之下。研究和生产实践表明, 一些纤维线密度细的苧麻品种, 例如黑皮兜、芦竹青, 以及生长于梢部的原麻含胶量都较高, 给苧麻的脱胶工程带来了困难, 若要保证质量, 则需增加生产成本。

§ 1.1.2 原麻的胶质含量

原麻的胶质含量愈高, 其脱胶难度就愈大, 而且原麻胶质含量愈高的, 往往在胶质成分里半纤维素含量愈大。早期有关文献指出, 半纤维素含量较多的多缩戊糖成分具有顽固的抗碱性。尔后在 20 世纪 80 年代后期, 科技人员更为精确地测出苧麻黑皮兜品种的半纤维素糖基组成是以葡萄甘露聚糖为主, 证实较难用碱抽提出, 在碱液中煮练十分稳定, 抗碱性强。同时, 葡萄甘露聚糖在煮练液中容易被纤维素重新吸附。往往纤维线密度较细的原麻胶质, 尤其是半纤维素含量较重的, 不易被碱煮脱除, 给脱胶造成了困难。

§ 1.1.3 原麻的剥制质量及含杂率

刮青不净及风斑病多、含杂多(如麻壳、陈皮等)的原麻是很难脱胶的。刮青不净, 很可能是胶质含量高; 风斑病则是由于纤维在成长过程中, 受风击伤影响而坏死, 也不易去除。麻壳、陈皮与刮青不净之类毛病, 极大地增加了脱胶的困难, 使得化学

药品用量大为增加，煮练负担加大。一方面脱胶后的精干麻并丝、硬条增多，影响纺织加工中的机械效率和生产率；另一方面，也易造成染整后加工的疵品。为此，有的生产厂采取将麻壳、陈皮较多的原麻先用软麻机软麻一道，有利减轻煮练负担。另外，连绵阴雨天收割刮制的原麻，在煮练过程中也是比较难以脱胶的，与上述的原麻一样都应作降等降级来使用。

§ 1.1.4 纤维要保持一定的物理性质以及柔软性、弹性

对于苧麻纤维而言，由于要经过脱胶处理，因此纤维性质或多或少会受到一些破坏，这是难以避免的。问题的关键在于脱胶过程中，应尽可能少地破坏苧麻纤维的物理性能，减少纤维的损伤程度。因纱线或织物用途的不同，对纤维的物理性能要求的侧重点也有所不同。由于苧麻纤维大分子的结晶度、取向度都比较高，因此，苧麻纤维较之其他纤维来说，其纤维柔软性及弹性较差，大大降低了苧麻纤维的可纺性能，纱线毛羽多且硬，织物服用时有刺痒，影响苧麻产品的品质。为了改善纤维的纺纱性能及织物服用性能和染整性能，近一二十年来，很多科技人员都在研究苧麻纤维的改性处理，以改进纤维的弹性、柔软性、延伸性及表面性质，人们对这些性质的重视高于其他物理性质。

为了提高梳纺效率，要求脱胶后精干麻的纤维伸直、平行，力求避免混乱、缠结现象，以利提高梳成率和成纱质量。为此，精干麻要求适当的回潮率，且不匀率要小，上油均匀，色泽要好。

从以上各点可以看出，原麻内在质量和脱胶效果对于单纤维理化性能、纺纱工艺和成纱质量以至织物风格、服用性能等都有着十分重要的意义。

§ 1.2 苧麻纤维主要物理性质与有关因素的相关性

§ 1.2.1 苧麻纤维的形态

苧麻的韧皮层是由单纤维及胶质等组成的，苧麻的单纤维细

胞是一根两端封闭、中部粗而两头尖的厚壁长细胞，中间有空腔，如图 1-1，在纤维的中间有若干横节。电子显微镜研究结果认为^[1,2]，这些横节可能是在纤维生长过程中，由于某种原因而

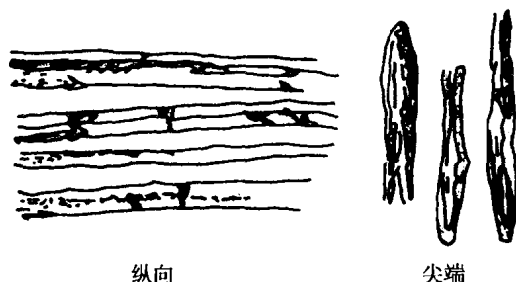


图 1-1 苧麻纤维纵向形状图

使纤维细胞局部胀大将表层“纤维”胀破而再生出第二层组织，再胀破同样再生第三层，再胀破等等形成的；或者是由于某种原因纤维细胞表层受伤破裂，第二层组织再生等而形成的，裂缝最大宽度达 $2\mu\text{m}$ 以上，这是一种情况。另一种情况就是纤维细胞内部组织局部隆起，但没有使细胞表面胀破，只是改变了纤维表面巨原纤维的走向，形成“树节”。此外，在纤维细胞表面存在许多“茸毛”，毛茸的形状有的像“竹笋”，有的像“树丛”，说明苧麻纤维的表面形状是相当复杂的。尤其是根部的纤维表面十分粗糙，有很多裂痕和孔洞，单纤维的平均直径为 $40\mu\text{m}$ ，平均长度为 6cm 左右。

苧麻单纤维的横截面形状如图 1-2 所示，呈腰圆形，内有中腔，纤维细胞壁厚呈层状（根部细胞有 5~6 层，中部细胞有 7~9 层，梢部细胞仅有 1 层）。苧麻纤维经过改性处理后，除细胞中腔变大外还在表面出现大量孔洞，从而改善了纺纱性能和染色性能。

§ 1.2.2 纤维细度、强度和伸长率在苧麻不同部位的分布

长期以来，为了使苧麻纺高支纱成为可能，人们力求寻找较

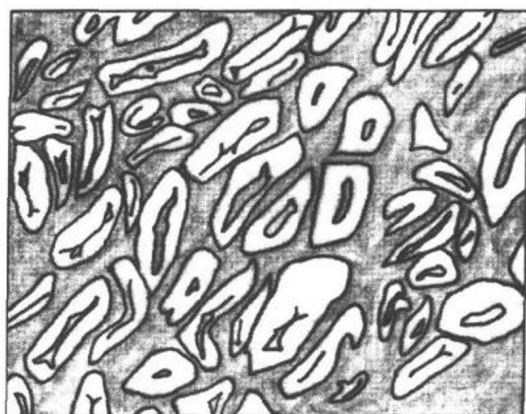


图 1-2 苧麻纤维横截面形状图

细纤维的苧麻品种。在农业科技人员的努力下，各地相继培育出了不少细度纤维的优良苧麻品种。

1979 年科研人员曾对我国 10 个有代表性的苧麻品种进行了系统的测试^[3]，其中纤维的细度、强度、伸长率在苧麻的根、中、梢部都表现了明显的规律性，表 1-1 列出了细度变化的结果。广西对黑皮兜也进行了试点筛选和测试^[4]，其纤维细度在

表 1-1 不同品种苧麻的纤维细度分布 (单位: tex)

品 种	纤维细度			
	根部	中部	梢部	平均
黄壳早	0.7830	0.5896	0.4800	0.5934
湘苧一号	0.7012	0.5704	0.4892	0.5743
芦竹青	0.6009	0.4875	0.4203	0.4952
白脚麻	0.8467	0.6988	0.6116	0.7062
细叶绿	0.6891	0.5827	0.4892	0.5757
铜皮青	1.1668	0.7911	0.6353	0.8103
黄皮子	0.7293	0.5564	0.4510	0.5571
青皮家麻	0.7911	0.6662	0.4800	0.6188
黑皮兜	0.6622	0.5230	0.4226	0.5184
大黄皮	0.7278	0.6357	0.5235	0.6176