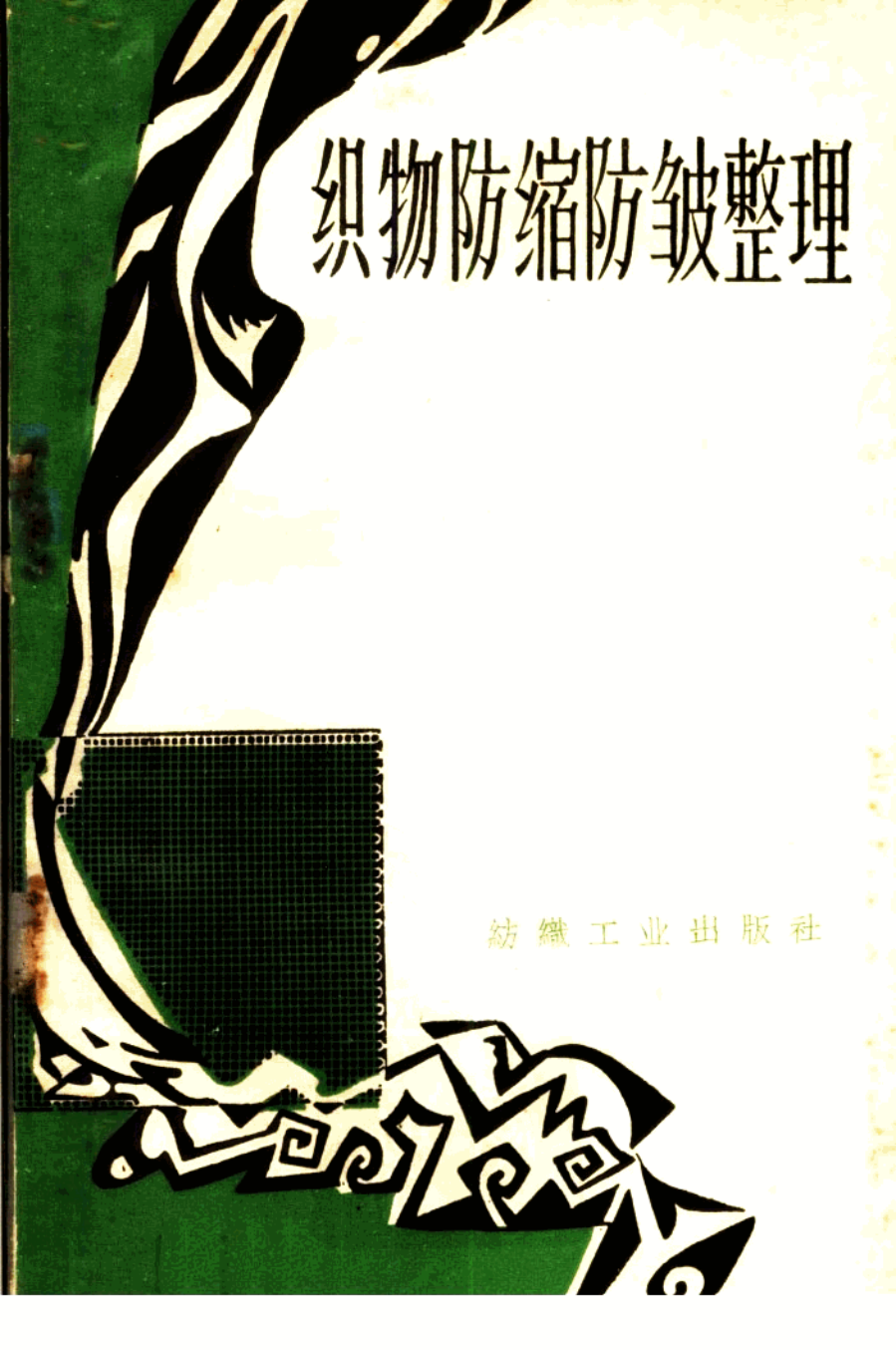




织物防缩防皱整理

紡織工業出版社

織物防縮防皺整理

本社編

紡織工業出版社

織物防輻防塵整理

*

紡織工業出版社編輯出版

(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18號

京華印書局印刷·新華書店發行

*

787×1092 1/32 開本·116/32 印張·27 千字

1960年8月初版

1960年8月北京第1次印刷·印數0001~2500

定價(10) 0.23 元

內 容 簡 介

織物的縮水和起皺,影响織物的使用效果,特別是縮水,近年來隨着高分子化學的迅速發展,愈來愈多地採用合成樹脂來進行防縮防皺整理。本書共收集了有關防縮防皺的論文和資料四篇,對應用新型合成樹脂進行防縮防皺整理作了詳細的敘述和理論分析,此外還介紹了工藝過程和條件。其中“棉布縮水研究”一篇,並對縮水的原因作了詳細的探討。

目 录

环亚乙基脒的应用.....	
华东紡織工学院亞乙基脒树脂整理研究組 国 营 上 海 第 一 印 染 厂(5)	
活性树脂——环亚乙基脒.....	孙 鑑(14)
棉織物的树脂整理.....	天津市織染厂(21)
棉布縮水研討.....	青島华新紡織染厂 李兴弟(27)

环亚乙基脲的应用

近数年来紡織品的防皺防縮整理中，采用新型合成树脂的数量逐渐增多，这类树脂又常称做“活性树脂”，或反应型树脂。这个名称的来源，是因为将它们与一般常用的合成树脂，如脲醛树脂和三聚氰胺——甲醛树脂相比较时，发现它们更能与纖維素发生化学作用。但是这类树脂在紡織工业中的发展还是比较迟緩的，直至 1954 年，由于棉布的“不熨整理”的兴起，才开始获得大量采用。

●双羟甲基亚乙基脲的整理品，有很多的优点，若整理品上含有相等的重量浓度的双羟甲基亚乙基脲、三聚氰胺甲醛、或脲醛树脂时，以双羟甲基亚乙基脲的防皺性最高，一般在棉布上若固着有 4~5% (对織物重) 的固体树脂，或在人造棉織物上含有 9% 左右的树脂，已可获得相当满意的防皺性。双羟甲基亚乙基脲的稳定性甚高，在通常的条件下，可以經年不败，在应用时不易产生过早縮合的现象，因此不会产生大量的表面树脂，特别适用于棉布的不熨整理。它的整理品具有很高的耐洗性，同时吸氯性很低。若与机械整理如耐久的表面艳光和印紋(压紋)棉布整理联合应用，有令人特别满意的优点，就是它的聚合物是水溶性的，有利于靚筒的清洁与保养工作，而脲醛及三聚氰胺—甲醛的聚合物，是不溶解于水的，会增加很多困难。现在对这类树脂的应用已日益受到人們的重

視,我們也對它進行了初步研究。

環亞乙基脲的製備,大約有下列數種方法:

1. 乙二胺及尿素;
2. 乙二胺及 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$;
3. 乙二醇及尿素;
4. 二乙胺及 CO_2 。

為了研究雙羥甲基亞乙基脲的應用性能,我們曾利用乙二胺及尿素為原料製取環亞乙基脲,開始時收穫量較低,後來由於適當地掌握了升溫條件及原料間的比例,收穫量已可達到85~90% (按尿素計算)。為了能降低原料的成本,適用於工業生產,我們已經開始採用乙二胺及 CO_2 為原料,在高压的條件下,利用間歇法合成環亞乙基脲,初步試驗的結果良好,但尚須繼續進行研究。

我們在實驗室中對環亞乙基脲的研究工作分成四個部分:

1. 羥甲基環亞乙基尿素的製備;
2. 以 NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 及 MgCl_2 為催化劑,研究催化劑用量對整理品性能的影響;
3. 樹脂濃度對整理品性能的影響;
4. 研究了 MgCl_2 作催化劑的焙烘條件。

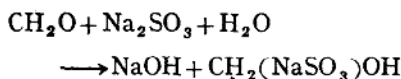
一、實驗及結果

(一)雙羥甲基環亞乙基脲的製備

甲醛用 NH_4OH 中和後與自制的環亞乙基脲(經氣仿二次再結晶)混合,並繼續加 NH_4OH ,調節溶液的pH值在8~9之間。環亞乙基脲間的比例為1:2.2(克分子),按照混合後的

体积計算,混合液中甲醛的含量应为 24.44% (按体积計算),若环亚乙基脲与甲醛化合后全部生成双羟甲基亚乙基脲,溶液中游离甲醛的含量,按照理論計算应为 2.22% (按体积計算)。混合液在室温(14°C)放置过程中,用奥氏粘度計,测定了溶液的流动時間,以 pH 計测定了溶液的 pH 值,以及采用下述的方法测定了溶液中游离甲醛的含量,所得結果見表 1。

游离甲醛分析方法:吸取 50 毫升 2N Na_2SO_3 溶液于 500 毫升三角烧瓶中,并加麝香草酚酞指示液三滴,小心地用 N/1 酸滴到指示液的藍色恰好消失为止,然后用 5 毫升移液管吸取双羟甲基亚乙基脲溶液,加入 Na_2SO_3 溶液中,搖盪混和,然后将此溶液用标准酸液滴定至完全无色作为終点。其反应为:



計算: CH_2O (克/升)

$$= \frac{V_{\text{标准}} \times N_{\text{标准}} \times 0.03002}{5} \times 1000$$

根据溶液中游离甲醛的含量和流动时间的变化来看,混合液在室温放置 6 小时后,初步縮合已基本上完成。

(二)各种催化剂用量对整理品性能的影响

采用的棉布是由工厂經過退漿、練漂、絲光的 2321 闊幅市布,最后在實驗室中用蒸餾水充分洗滌,棉布的水萃取溶液的 pH 值为 6~7。在此項試驗中是實驗室制备的双羟甲基亚乙基脲,环亚乙基脲与甲醛的克分子比为 1:2.2,游离甲醛的含量不大于 3% (按体积計算)。在双羟甲基亚乙基脲的初縮体溶液中加入規定量的催化剂及平平加 (1 克/升),最后用水

表 1 环亚乙基的与甲醛混合液室温放置时溶液中游离甲醛流动时间及 pH 值的变化

放置时间(小时)	0	1/2	3/4	1	1 ¹ / ₄	1 ¹ / ₂	1 ³ / ₄	2	2 ¹ / ₄	2 ¹ / ₂	3	3 ¹ / ₂	4 ¹ / ₄	4 ¹ / ₂	7	21
游离甲醛含量(%) [*]	24.44 ⁺	—	4.64	4.33	3.95	3.96	3.82	3.62	3.53	3.45	3.35	3.29	4.18	2.8	2.9	2.33
莫氏粘度计中流动时间(秒)	—	—	—	90.9	—	95.5	—	97.6	—	98.4	—	98.7	—	94	—	—
pH 值	—	8.8	—	—	—	7.4	7.4	7.4	—	7.4	—	7.4	—	—	—	—

* 按体积计算。⁺ 加入的甲醛量按混合液的体积计算。

稀释至溶液中含有 8% 的双羟甲基亚乙基脲。棉布经上述溶液浸轧后,于 60~70°C 干燥,经焙烘,水洗,皂洗,水洗,干燥。在温度为 20°C 及相对湿度为 65% 的恒温恒湿室中放置 24 小时后,再测定强力及恢复角等指标,所获结果见表 2。

根据上述资料,当采用 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为催化剂时,强力虽已降低至 20 公斤左右,但防霉性仍然很低。 NH_4Cl 的浓度为 2~4% 时,可以获得良好的皱折恢复性,但尚存在着其他的缺点,如鱼腥等。

当采用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 及 MgCl_2 为催化剂时,浓度分别为 7~9% 及 10% 左右,已获得优良之防霉性。

(三)树脂浓度对整理性能的影响

棉布条件及处理方法均与(二)相同,唯处理中双甲基亚乙基脲的浓度按规定改变。催化剂用量 MgCl_2 为 12%; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 为 9%。试验结果见

表 2 各种催化剂用量对整理品性能的影响

催化剂种类	催化剂浓度*	织物上树脂含量(%)	焙烘条件	纵向强力(公斤)	延伸长度(毫米)	恢复角(主(新+緯))	經 密 (根/10 厘米)
未 处 理	—	—	—	39.7	40	117.8	108
NH_4Cl	0.5	6.2	140~145°C 加热 6 分钟	32.9	32.6	144.8	111
"	1	5.2	"	38.5	34.3	164.8	113
"	2	5.5	"	23.8	30.2	243.1	111
"	3	5.5	"	22.2	29.6	—	—
"	4	5.8	"	—	—	232.1	108
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1	5.3	140~150°C 加热 6 分钟	36.2	33.6	132.6	109
"	2	7.9	"	28.3	32.5	171.8	112
"	4	5.8	"	26.1	32.5	197.1	110
"	5	5.9	"	20	27.8	176.7	111
"	6	5.8	"	21	29.5	216.1	111
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	1	5.3	145~150°C 加热 6 分钟	27.4	31.3	192.2(223.5)**	110
"	5	5.7	"	22.8	29.6	237.5(241.1)**	110
"	7	5.9	"	21.5	30	234.8(244.1)**	110
"	9	5.7	"	20.6	29.5	234.9(247.6)**	110
MgCl_2	4	6.8	150°C 加热 5 分钟	20.3	46.3	226.7(239.4)**	112
"	8	6.7	"	22.5	28.3	225.7(241.6)**	—
"	10	7.8	"	21.2	28	230.9(247.9)**	110
"	12	6.5	"	20.8	28.5	225.7(233.5)**	112
"	14	6.4	"	20.2	23.3	245.2(232)**	109

* 对溶液中双羟甲基亚乙基腺的百分率表示。

+ 由溶液中双羟甲基亚乙基腺的浓度及棉布的吸液率计算而得。

半 采用的匈牙利制品的耐折恢复性测定器(6-28-1型),受压面积为20毫米×15毫米,受压总力为1公斤,受压时间为5分钟,去压恢复时间为1分钟。与 T. B. L. 的方法比较,受压力较大,恢复时间较短,所以恢复角较小。

++ 系另一次试验,未测定其他条件,焙烘条件为145~150°C, 6 分钟。

表 3 树脂浓度对整理性能的影响

試 样	溶液树脂 ⁺ 浓度(%)	織物上树脂 ⁺⁺ 含量%	催 化 剂*	焙 烘 条 件	拉伸强度 (公斤)	延伸长度 (毫米)	恢复角 (°+°)	密 度 (根/10 厘米)
棉 布	4	—	MgCl ₂	150°C 加热 6 分鐘	22.8	29	218.4	108
"	6	—	"	"	22.7	28.7	213.6	106
"	10	—	"	"	20	27.7	238.7	108
"	12	—	"	"	19	26.3	242	108
"	14	—	"	"	19.2	27.7	234.5	110
"	4	2.8	Zn(NO ₃) ₂	150°C 加热 6 分鐘	22.7	28.7	214.8	108
"	6	4.3	"	"	20.2	27.3	241.9	109
"	10	7.4	"	"	17	26	253.7	108
"	12	9.0	"	"	16.3	25	253.7	106
"	14	10.3	"	"	17.2	24	251.5	108
人造棉	未处理	—	—	145~150°C 加热 6 分鐘	39.7	31	182.6	131
"	4	2.4	MgCl ₂	"	54.8	30	177.4	136
"	6	4.1	"	"	64.3	31.7	195.7	139
"	10	6.4	"	"	62.0	28	217.2	133
"	12	7.6	"	"	54.7	25	220.0	133
"	14	9.1	"	"	54.4	23.3	230.3	132

* 催化剂系以溶液中双羟甲基亚乙基腺之百分率表示。

+ 系以双羟甲基亚乙基腺之浓度表示。

++ 系按溶液树脂浓度及織物吸液率计算而得。

表 4 烘焙温度及时间对整理品性能的影响

試 样	織物上樹脂 含量*(%)	焙 烘 条 件	緯向張力 (公斤)	延伸長度 (毫米)	恢復角(經+緯)	縮 率 (經/10 厘米)
棉 布	8.9	140°C, 6分鐘	20.4	27.3	238.7	110
"	9.0	140°C, 8分鐘	19.2	25	238.7	110
"	9.3	140°C, 10分鐘	20.1	27.7	249.4	106
"	9.3	150°C, 3分鐘	20.2	27.3	232.5	108
"	9.0	150°C, 5分鐘	19.7	27	258.5	110
"	9.0	150°C, 7分鐘	23.2	26	264.5	109
"	9.2	160°C, 1分鐘	26.7	30	215.1	110
花 布	9.3	160°C, 2分鐘	21.0	26.3	241.3	110
人 造 棉	7.1	130°C, 4分鐘	53.7	30.3	180.6	134
"	7.1	130°C, 4分鐘	53.1	25.6	188.4	134
"	7.1	140°C, 2分鐘	48.6	22.7	218.4	129
"	7.2	130°C, 4分鐘	48.5	24	214.7	133
"	7.0	140°C, 6分鐘	55.8	25.8	215	133
"	7.1	150°C, 3分鐘	57.6	26.3	236.5	133
"	7.0	150°C, 5分鐘	57	24.3	217.7	132
"	7.0	150°C, 7分鐘	56.7	33.0	175.1	140
"	7.0	160°C, 1分鐘	51.6	26.6	204.1	136
"	7.0	160°C, 2分鐘				

* 对溶液中双脲甲基亚乙基尿素的百分率表示。

表 3。人造棉織物系 42×42 东方呢。

按棉布的情况来看,無論是以 $MgCl_2$ 或 $Zn(NO_3)_2$ 为催化剂,当織物上树脂含量达到稍大于 4% 时,已可获得优良之恢复性能,若繼續增加織物上树脂含量,恢复性能增加不多,而强力更不能令人满意。但人造棉織物的皺折恢复性随着树脂含量的增加而增加,而延伸度則相反,織物的强力在出現高峯之后,也随着树脂含量的增加而减少。根据資料来看,人造棉織物上树脂含量,若再繼續增加(即大于 9.1%),織物的皺折恢复性还可能有所增加,强力方面虽然再有降低,但影响不大,唯延伸度再减小很多,就很难令人满意。

(四)焙烘温度及時間对整理品性能的影响

使用的棉布与人造棉織物的条件与前相同,处理方法亦同。树脂溶液濃度为 12%;催化剂采用 $MgCl_2$,用量为树脂量的 12%。不同焙烘温度和時間的試驗結果見表 4。

根据上述資料,烘焙温度及時間仍以 $150^{\circ}C$,烘焙 5~7 分鐘为宜。 $160^{\circ}C$ 烘焙 1 分鐘,似欠充分,但在进行棉布“不熨整理”时,若采用熨斗直接熨,情况可能有所改善。人造棉織物的恢复角均偏低,系由于織物树脂含量較低之故。

二、結 論

根据上述情况,有下列数項綜合意見:

1. 从环亚乙基脲制备双羟甲基亚乙基脲时,若采取室温,則作用 6 小时后,反应基本完成。

2. 以无机金屬盐作催化剂时,較铵盐为佳,如 $MgCl_2$ 的用量为树脂的 10% 及 $Zn(NO_3)_2$ 为 9% 时,已可获得滿意結果。但其中若采用 $Zn(NO_3)_2$ 为催化剂时,白布泛黄的情况比較

严重。

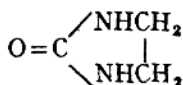
3. 若欲获得适当的防皱性及强力，織物上树脂含量棉布以稍大于4% 及人造棉織物稍大于9% 为佳。

4. 焙烘时以150°C 焙烘5~7 分鐘比較适宜，若采用較高溫度如160°C 时，焙烘時間应不少于1 分鐘。

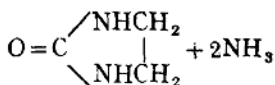
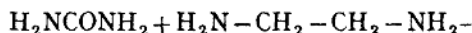
5. 双羟甲基亚乙基脲是棉布良好的整理剂，有很大的发展前途，但是对織物强力的影响是一严重的缺点，应加强这方面的研究工作。

活性树脂——环亚乙基脲

近几年紡織品的防皺防縮整理中，采用新型合成树脂的数量逐渐增多。这类树脂常称做“活性树脂”。活性树脂中最著名而且应用也最多的是环亚乙基脲。它是结晶体，熔点为 133°C 。它的结构式是：



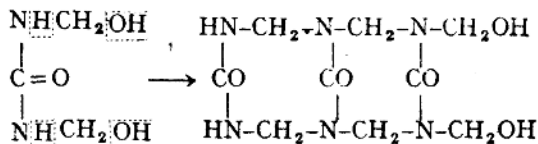
环亚乙基脲可以由乙二胺与脲、或 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、或 CO_2 作用而制得；亦可由乙二醇及尿素作用而制得。华东紡織工学院亚乙基脲研究組曾对以乙二胺及尿素为原料制备环亚乙基脲作了比較詳細的研究，达到滿意的收获量。其反应如下：



也曾試以乙二胺及 CO_2 为原料，合成环亚乙基脲，現尚在繼續研究中。

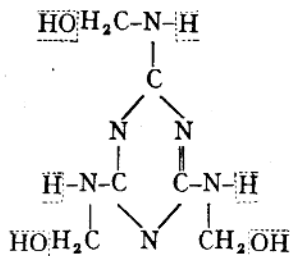
纖維素纖維織物防皺整理中，最常应用的树脂有脲—甲醛树脂和三聚氰胺树脂。这些树脂的单体，都是多官能团的化合物。尿素与甲醛初步縮合后，生成双羟甲基脲，具有两个活潑的羟基及两个活潑的亚胺基中的氢原子，是一多官能团的化合物，可进一步縮合成三度空間网状結構的热固性树脂。

其过程可简单地表示如下:

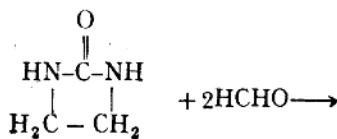


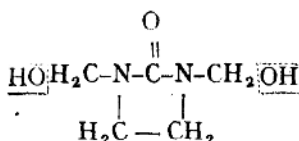
双羟甲基脲

三聚氰胺系六官能团的化合物,与甲醛进行初步作用后,最多可生成六羟甲基三聚氰胺。完全缩合后,也是网状结构的热固性树脂。通常所采用的是三羟甲基三聚氰胺,也是六官能团的化合物,其结构如下:

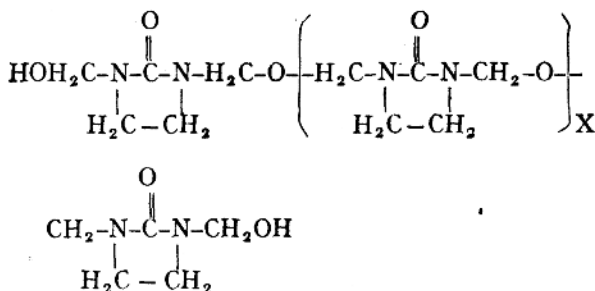


环亚乙基脲与甲醛进行初步作用,虽然与脲相似,也可以生成双羟甲基环亚乙基脲,或称为双羟甲基亚乙基脲。但是它只有二个官能基,不能形成热固性的树脂。其结构可作下式代表之:





根据 T. F. Cooke 等的研究，将双羟甲基亚乙基脲的单体在 130~135°C 加热 4 小时（为了测定分子量，没有加入催化剂），获得能溶于水的产品，其平均分子量为 2500，系平均由 17 个双羟甲基亚乙基脲的剩基所组成。在有催化剂如 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 MgCl_2 或酒石酸存在时，于 160°C 加热 10 至 30 分钟，生成能溶于水的玻璃状物质。双羟甲基亚乙基脲的聚合物的结构，可用下式表示之：



关于纤维素纤维织物经防皱处理后，树脂是否与纤维素产生化学结合的问题，已经研究得很多。有许多研究者，认为脲—甲醛树脂及三聚氰胺—甲醛树脂用在纤维素纤维织物的防皱整理中，与纤维素产生化学的结合；但是另一些研究者，如 Landells 及 Morsk 等人，则认为脲—甲醛树脂并不与纤维素发生化学作用，只要树脂在纤维的内部生成，就足以解释织物防皱性增加的原因，以及其他有关的性质。由于脲—