

織物樹脂加工

紡織工業出版社

織物樹脂加工
上海市紡織工業局供銷局

※

紡織工業出版社出版

(北京東長安街紡織工業部內)

北京書刊出版業營業許可證出字第16號

五十年代印刷廠印刷·新華書店發行

※

787×1092 1/32 開本·2⁸/₃₂ 印張·44 千字

1959 年 4 月初版

1959 年 4 月北京第 1 次印刷·印數 1~3,000

定價 (9) 0.25 元

目 录

一、热固性树脂初聚物.....	(3)
(一)防縮、防皺、不燙、不污处理.....	(3)
(二)防水整理.....	(13)
(三)防火整理.....	(19)
(四)防蛀整理.....	(21)
(五)防霉整理.....	(26)
(六)反应型树脂整理.....	(27)
(七)纖維素整理.....	(36)
附：纖維素醃間接印花法.....	(40)
二、热塑性树脂乳液聚合体.....	(44)
(一)耐酸、耐碱、耐油脂、挺括、丰满整理.....	(44)
(二)乳液聚合的理論.....	(57)
(三)全能布的綜合整理.....	(66)

內 容 提 要

織物經樹脂加工后，可以提高使用价值，增进外觀，改善手感，延長使用時間以及賦予織物防皺、防水、防火、防蛀、防霉等特性。本書收集了國內外資料，介紹各种类型樹脂的制备及樹脂加工的工艺，可供印染工程技術人員参考。

一、热固性樹脂初聚物

(一) 防縮、防皺、不變、不污处理

織物的樹脂加工，目的在于提高其使用价值，增進外觀，改善手感，延長使用時間，以及賦予种种特性，如防皺、防縮、防水、防火、防蛀、防霉等效果，國內外現已大力推广，通常以脲甲醛樹脂和三聚氰胺甲醛樹脂应用最广。此类樹脂均属于热固型樹脂的范畴，在加热的处理下由可溶性及可熔性变为不溶性及不熔性，一經定型，不能反逆。

天然纖維中如棉、麻等纖維及粘胶纖維如粘胶人造毛、粘胶人造絲等等極易起皺折，缺少彈性，对使用虽无不良影响，但終不够美觀。这种容易起皺和收縮的缺点，可由樹脂整理除去。用甲醛与尿素或三聚氰胺的初期縮合物，分子量小而能溶于水的樹脂，滲透至纖維材料的內部，然后在纖維的內部縮聚成高分子化合物，这样部分樹脂与纖維素的羟基相互結合，發生了“醚化”的作用生成胺鍵，此外部分沉积于纖維素長分子构成的網状无定形部分，減少了纖維与纖維間的滑动，減少了起皺、縮水、伸長和膨脹性，增加了纖維的彈性、抗水性和湿强力（粘胶）。經過樹脂整理的布疋，回潮率減低，在湿的状态下也容易干燥。

用脲甲醛或三聚氰胺甲醛初期縮合物作樹脂加工有四大缺点，尚須研究改进：

1. 如貯存布疋的地方湿度很大，則加工布的樹脂釋出游离甲醛与催化劑銨盐的氨化合为甲基胺类化合物，形成魚腥臭味，消費者意見很大。

2. 水洗、皂洗牢度差，多次洗濯后，加工布纖維內的樹脂

逐步脫落，防皺防縮效果減少，連續洗濯30余次后，樹脂可全部除去。

3. 含洗滌劑、含有效氯如次氯酸鈉、亞氯酸鈉的合成洗滌劑，洗濯加工布虽再經水洗、皂洗，樹脂与有效氯結合为氯胺类化合物，色澤泛黃，熨燙时容易發生焦化。（我国不用此类皂劑，因此吸氯性的缺点尙少發現。

4. 最大的缺点是在棉布上施用時，棉布強力損失。樹脂自纖維构造內部作不均一的滲入，引張力荷重不一致，樹脂沉积集中于弱点 (Weak Point)，虽在严格掌握工艺条件下，強力損失仍达10~20%，干磨損及撕扯力也有降低。这点現被認為是研究上的关键性問題。虽然如此，但樹脂加工仍有它重要的發展前途。

脲-甲醛樹脂的制法

处方 1 B.P.499,207. (Toodal)

尿素	50 分
甲醛液 40 %	100 分
氨水	3 分

加热五分鐘，急冷。以一倍量0.66%酒石酸水溶液稀釋，織物在170°C 焙固二分鐘，然后水洗，皂洗，干燥。

处方 2 B.P.501,206 (Thomas & Wardle)

尿素	120 分
甲醛液	320 分 (先以 NaOH 中和)
水	400 分

煮沸五分鐘，添加一縮式乙二醇硼酸酯为催化劑，以1000分水稀釋，織物浸軋，烘干，在130°C焙固三分鐘，水洗，皂洗，干燥。

处方 3 B.P. 506,721 (Toodal)

尿素	100 分
甲醛液 40%	200 分(預中和)
氨水 0.88	7.5 分

煮沸一、二分鐘，急冷，加十八烷基氯化甲基醚与吡啶結合而成水溶性的吡啶盐或硬脂酸氯化甲基酰胺的吡啶盐 (Velna PF) 八分为軟化剂，磷酸鉍 6 分为催化劑，水 400 分稀釋，織物在液溫 40°C 时浸軋，烘干，在 140°C 时焙固 3 小时，皂洗，水洗，干燥。

处方 4 B.P. 539,971; 522,643; (Dupont)

二羟甲基脲	70 分
甲醇	150 分
无水硫酸鎂	30 分

加热迴流 30 分鐘，过滤除去硫酸鎂，以水稀釋后，織物在 170°C 焙固 6 分鐘即得。

处方 5 B.P. 562,790 (Courtaulds)

尿素	21.6 分
甲醛液 40%	50 分(以 NaOH 中和)
加 NaOH 液至	pH=9

80°C 下加热 15 分鐘，急冷，溶液 80 分以水 20 分稀釋，加硫氰酸鉍 2%，六偏磷酸鈉 0.2%，織物浸軋(90%)，烘干(70°C)，在 140°C 焙固 4 分鐘即得。

处方 6 W.S.P. 2,416,151 (Courtaulds)

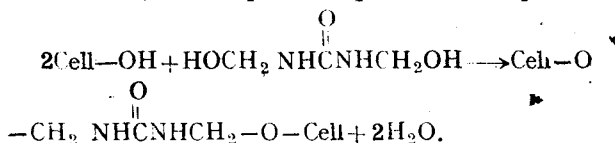
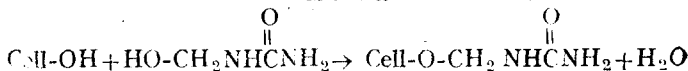
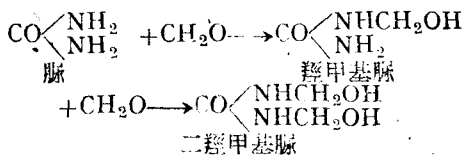
尿素	2160 分
甲醛液 40 %	5000 分
加 NaOH 液至	pH=9~9.5

煮沸五分鐘，急冷，溶液 40 分以水 40 分稀釋，加硼酸

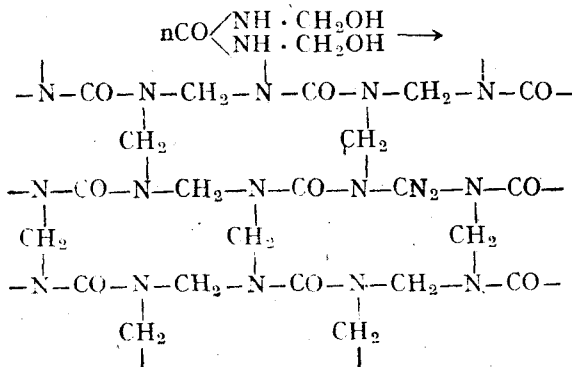
0.16 分，乳酸 (50%) 0.52 分，使用前再用水 20 分稀釋，浸軋，烘干，焙固，水洗、皂洗，干燥。

处方 7 (目前各印染厂所采用的办法)

尿素和甲醛的分子比为 1:1.6，甲醛液先用碱液中中和后，并在微碱性中 (pH=8~9) 进行初步縮合，使成羟甲基脲。甲醛用量多，則織物彈性增加，但手感糙硬。尿素用量多，則織物手感柔軟，但水洗牢度不佳。其反应如下：



以上反应，即树脂与纖維結合为醚鍵的量，不逾1%。



以上反应即树脂沉积在纖維間无定形部分的量，占絕大部分。脞甲醛树脂的初期縮合物溶液，游离 甲醛 含量在 2.5 ~ 2.7% 左右。

三聚氰胺—甲醛树脂的制备

有关制备三聚氰胺—甲醛初期縮合物的具体处方請參閱华东供銷分局編著“紡織工业增产节约經驗”第一輯。参考資料如下：

1. B.P. 583,844 (Ciba)。

三聚氰胺、甲醛初期縮合物，用吡啶作安定剂。

2. B.P. 586,997 (Cyanamid)。

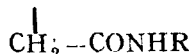
脞甲基三聚氰胺与 $\text{ROCH}_2\text{—NH—CO—NH—N} < (\text{叔胺})$ 的分散性水溶液，在 80°C 以上加热，銨盐即起分解，析出酸性，即行固着。

3. B.P. 587,572 (Cyamid)。

三聚氰胺、甲醛初期縮合物季胺盐(吡啶)的分散性水溶液， 80°C 以上加热分解，即行縮合

4. B.P. 655,541 (Cyanamid)。

三聚氰胺甲醛初期縮合物中添加磺化琥珀酸或下列构造



的柔软剂同用。(ME=Na,K) (R=烷基)

5. B.P. 691,053 (Cyanamid)。

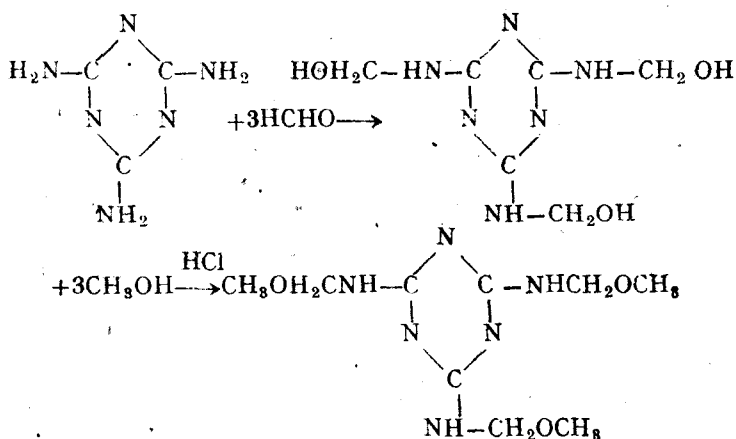
制备三聚氰胺甲醛树脂的酸性胶体溶液，以防止凝胶的發生。

6. U.S.P. 2,284,607 (Cyanamid)。

三脞甲基三聚氰胺，氯化十八烷基氧甲基吡啶与脞甲基硬脂酸酰胺的混合制剂。(=苏联AMД—1和AMД—2)

7. U.S.P. 2,357,273 (Cyanamid).

三聚氰胺在中性或碱性条件下与甲醛作用，生成羟甲基衍生物，三聚氰胺分子中最多可以加入六个羟甲基，但以应用三羟甲基三聚氰胺最为普通，如在 HCl 介质中进行甲基化，可制成性质稳定的三甲醚结晶，仍能溶于水，如易以丁基化，则得羟甲基化合物的丁醚，可溶于有机溶剂，可作颜料印花粘合剂应用，其反应如下：



8. U.S.P. 2,420,157 (Cyanamid).

三聚氰胺的羟甲基化合物加季胺的盐酸盐进行缩合。如三聚氰胺与甲醛的分子比为1:4，加热冷却析出羟甲基三聚氰胺，将其溶解于酒精中，再加吡啶的盐酸盐，在温度 $30^\circ \sim 35^\circ\text{C}$ 下加热后，投入丙酮中，白色水溶性粉末状的缩合物即告分离。此物能溶于水，加热至 80°C 以上，即行固着。

9. SP 259,409(ICI).

吡啶羧酸盐与六羟甲基三聚氰胺及其甲醚化合物缩合而得的水溶性物，用作防霉防水处理。

10. HP 71,547 (Cyanamid) 及 BP 572,790.

三聚氰胺、甲醛水溶性初期縮合物与热塑性树脂聚丙烯酸水溶液混合加工法。

11. IP 456, 668 (Bencraft) 及 Bel.p489, 412.

20~80% 二、三、四羟甲基三聚氰胺与 80~20% 甲基化羟甲基化合物溶液混合使用。

12. OP 165,080 (Cyanamid).

三聚氰胺、甲醛初期縮合物与丙烯酸盐及丙烯腈或苯乙烯 (1:1.5~2) 的共聚合物液混合使用。

上法得到的結果比单独应用一种有更好的防皺效果。三聚氰胺的質量对制备羟甲基化合物影响甚大，如質量不佳，則初縮物溶液非常不稳定，虽冲淡亦不能补救縮聚物的急速析出，且其色澤亦不佳。

三聚氰胺树脂的縮聚反应与以上脲—甲醛树脂相同，部分树脂通过在纖維内形成与纖維素官能基羟基經化学作用生成醚键，也可以向六方面增長，成为網状化結構的不溶性高分子化合物在纖維間沉积，因其分子結構更复杂，因此耐洗性高，防皺恢复度及彈性等方面均較好，同时由于它有較大盐基性，强力損失亦小，魚腥臭味生成亦少，但成本要貴些。

热固性树脂初期縮合物制备的关键問題

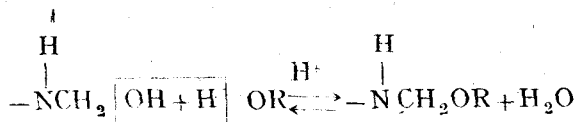
1. 不論脲、甲醛或三聚氰胺、甲醛的初聚物，要求低分子量的水溶液，如溫度太高，時間太長，产生了分子量較高的胶体溶液，則虽加水稀釋，亦无济于事，因其不能滲入纖維。

2. 游离甲醛量允許在 2.5~2.7% 左右。

3. 初聚物水溶液性質不稳定，久置不用漸呈凝胶狀。如将它真空中低溫干燥为粉末，則可長期貯存。

4. 阻化剂如硼砂等等加入后、可迟緩聚合的进行。

5. 有机溶剂如呋喃甲醇(糠醇)等可以加入作稳定剂之用。
6. 低温儲存，可貯放于冰箱中。
7. 将树脂初聚物(羟甲基衍生物)醚化或与季胺盐縮合为可溶性物，系最妥的方法。



8. 催化剂，以釋酸剂之銨盐，如 NH_4SCN ， $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ， $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 最为得用，其他也有采用氯化銨，硫酸銨和有机銨盐的。无机金屬盐类如氯化鎂、硫酸鎂、氯化鋅；酸类如硼酸、乳酸、酒石酸、蟻酸；碱类如小苏打；氧化剂如双氧水，过硼酸钠都有应用。

根据最近試驗結果，用 MgCl_2 不会發生魚臭，彈性、強力方面都很好。

催化剂的用量根据軋液中含固量計算，如 NH_4Cl —2%， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —2~3%， $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 3~5%， $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 5~8%， MgCl_2 12%等等。

树脂加工的应用工艺

1. 織物的选择

要求纖維質量好，強力高，織物在树脂加工前伸長率必須降低至最小限度，断裂強力在 35 公斤以上。此外，布面要求光潔，撚密度不宜太紧，有杂质和撚密度太紧密的織物，影响初聚物的滲透，造成树脂加工的困难。

2. 准备工程

准备工作如燒毛、退漿、精煉、絲光、漂白、印染等工程操作时須加注意，如棉布系天然纖維，含杂多，如不充分退漿、

煮煉，則布的毛細管上升率差，樹脂液滲透不良。漂白后要求除去鈣鹽，如用氯漂法，必須脫氯，不然樹脂吸氯使織物泛黃且強力受損，最好采用过氧化氫漂白。

布經絲光处理后，促使纖維晶体部分起了变化，結晶化度降低，晶体变为半晶体。此外，絲光后的纖維膨潤，胞壁扩大成圓筒形状，本来由于引力而相互被封閉的羥基被釋放出来，使有較大的吸湿性和对染料的亲和力，此外由于絲光，产生了很多游离羥基，对樹脂最容易起醚化的反应。

3. 印染工程

印染的染料必須选择在樹脂加工后不会变色或褪色的，各种堅牢度如耐晒、耐洗、耐摩、耐汗等要求較高。織物如以浸軋法染色，則应避免用紅矾为氧化剂，不然在后处理时生成金屬皂，阻碍并减少吸水性和浸透率。氧化剂用双氧水、过硼酸鈉較妥，此外織物必須呈中性，如布面洗碱不淨，对催化劑效率、烘焙聚合均有影响。为此，印染后織物中和很重要。

4. 樹脂液的浸軋

脲一甲醛樹脂和三聚氰胺甲醛樹脂对纖維都有亲和力，初聚物低分子的溶液借高压軋軋 (Pressure Mangle) 的作用滲透到纖維內部去，为了加强樹脂溶液的滲透性，可以加潤湿剂，以阳电荷或非电离活性的助剂較为常用，环氧乙烷縮合物如平不加，染母，OP-7，OP-10，因其对樹脂液穩定度没有影响，且可改善手感。軋液的濃度以 50~150 克/升为常，布上的含固量，脲一甲醛樹脂为 15%，三聚氰胺甲醛樹脂为 10%，浸軋时采用二硬一軟或二軟一硬的三軋筒浸軋机，軋液率在 70~80%，溫度在 20~30℃ 左右。軋液时須力求均匀。

5. 干燥

干燥是樹脂加工中最重要的一环，成品品質主要决定的关

皺，如高溫干燥使纖維內部已浸軋进去的初聚物过早聚合，重行滲出 (Local boiling)，樹脂起了移动，造成表面樹脂和不勻的后果，手感就變硬糙了。一般干燥的机械以双面吹風熱空氣針式拉幅干燥机（无張力）为佳，懸掛式因布身重量容易發生張力，而過熱蒸汽干燥，布內水分未達表面前已化為蒸汽去除，樹脂移动恐不會發生。

烘干时应防止起皺，不然將造成永久性的皺條或折痕。

6. 焙固

熱處理在 $120^{\circ}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 下進行，溫度調節須看樹脂的類型及用何種催化劑來決定，溫度高，時間短，溫度低，時間長，一般為五分鐘。焙固用无張力（松式）的機器，注意勿用過高溫度，不然將發生纖維脆化的后果。焙固后的織物趁熱打卷，然後靜置半天到一天。（使織物上的樹脂充分進行縮合）。

7. 皂洗

皂洗的目的，是要除去反應不完全的副產品、催化劑和表面樹脂，皂液的製備為肥皂 $1\sim 2$ 克/升及純鹼 $1\sim 2$ 克/升，溫度 60°C 左右，充分皂洗后，能改善手感，并可防止以後發生魚臭味。

8. 改進的辦法

熱固性樹脂初期縮合物如與熱塑性樹脂乳液聚合體同用，則可獲更好的效果（詳后）。

樹脂加工的檢查

1. 收縮試驗

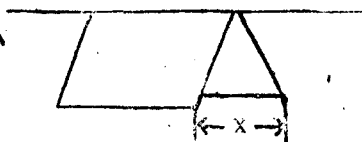
約 25 平方厘米的布切成 20 平方厘米后，在 0.5% 皂液中，在 50°C 處理 20 分鐘，以上試驗共進行二次，取出絞干，布擴展自然干燥后，測定其收縮率，經緯共收縮 4% 以內者合格。

2. 臭氣試驗

以鼻嗅布 4~5 次，应不覺有甲醛刺激和魚腥味。

3. 防皺度試驗

將布样切成長 4 厘米，寬 1 厘米的布条，在相對湿度 65%，溫度 19°C，置干燥器中达一定溫湿度后，折成对折，其上放二公斤重的銅塊，4 分鐘后取去，再在拉直的鉄絲上掛三分鐘，布兩端張开处測得的長度，以全長(4 厘米)除之。



$$\frac{x}{4 \text{ 厘米}} \times 100 = \%$$

防皺度应在 60% 以上。

4. 耐洗試驗

0.5% 皂液，在 50°C 时，皂洗 20 分鐘，水洗，干燥，減重应在 2.5% 以下。

5. 摩擦試驗

摩擦試驗后，強力減低应在 5% 以下。

6. 防水試驗

在收縮試驗使用后的布，切成二厘米正方，置于清水中，在五小时内应不沉下，取 0.1 毫升水滴布上，完全渗透应在二小时以上。

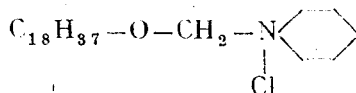
(二) 防水整理

織物防水处理方法很多，用干性油塗佈或經橡胶处理，防水效果虽好，但有重硬不透气及会老化等缺点，穿着后極不舒服，用通常防水剂如鋁皂、乳化腊之类則易洗去，不耐久，發展的趋势是采用所謂“永久性防水处理”。

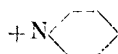
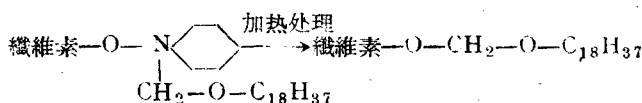
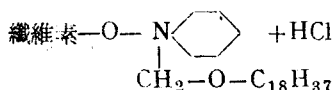
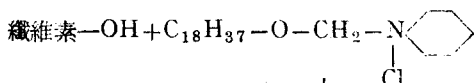
永久性防水处理現在亦有好多种，从化学結構上可分为下列三类：

維朗(Velan) PF

系氯化十八烷氧甲基吡啶其結構式如下：



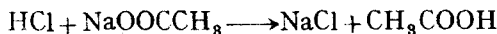
因能与纖維素起化学反应而成醚化纖維，反应式如下：



(吡啶)

由于纖維素上有了憎水性長鏈羥基呈化学結合，織物經处理后，即具耐久的防水作用，且手感柔軟，为其他永久性防水剂所不及。

从上述反应式可知，維朗 PF 应用时釋出盐酸，須用縛酸剂如醋酸鈉中和。

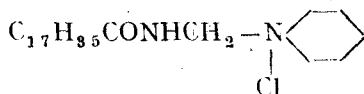


中和后生成的醋酸和第二步加热处理时釋出的吡啶均具揮發性，使反应趋于完全。

实际操作时常用軋染法，用量为 2~4% 左右，尽可能使渗透吸收，并尽可能軋干，軋干后，干燥至含水分 5~10%，再

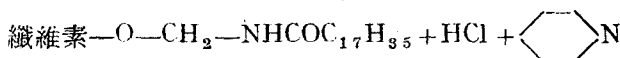
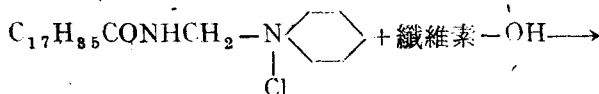
烘焙半分至三分鐘 (120°C)，烘后須透風、冷却，再水洗，除去残余酸度及其他水溶性电介質等，水洗浴中可放潤湿剂如拉开粉及碱液，水洗須透徹，再干燥整理如常。

与維朗 PF 类似的还有捷朗 (Zelan)，其結構式如下：

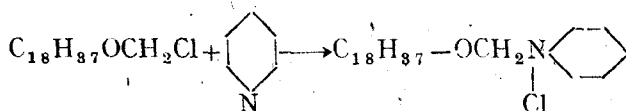
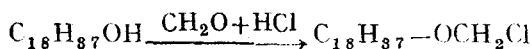


(氯化硬脂酰胺甲基吡啶)

应用时亦有类似反应，故用法与維朗 PF 同：



維朗 PF 的制造方法系用十八烷醇 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$) 氯甲基化后，用吡啶化合而得：



捷朗則系用硬脂酸酰胺氯甲基化再与吡啶化合而得

