

中国纺织品 整理及进展

TEXTILES

China Textiles Finishing and Progress

总主编 孙铠 沈淦清

本卷主编：王柏华

第1卷

volume 1



中国轻工业出版社

全国百佳图书出版单位

中国纺织品 整理及进展

(第一卷)

China Textiles Finishing and Progress (volume 1)

总主编 孙铠 沈淦清

本卷主编 王柏华



中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

中国纺织品整理及进展. 第1卷/王柏华主编. —北京:
中国轻工业出版社, 2013. 9
ISBN 978-7-5019-9397-0

I. ①中… II. ①王… III. ①纺织品—织物整理—
研究—中国 IV. ①TS195.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 177243 号

责任编辑:林媛 责任终审:滕炎福 封面设计:王超男
版式设计:王超男 责任校对:燕杰 责任监印:张可

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

印刷:三河市万龙印装有限公司

经销:各地新华书店

版次:2013年9月第1版第1次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:19.5

字数:460千字

书号:ISBN 978-7-5019-9397-0 定价:58.00元

邮购电话:010-65241695 传真:65128352

发行电话:010-85119835 85119793 传真:85113293

网址:<http://www.chlip.com.cn>

Email:club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

111405K3X101ZBW

《中国纺织品整理及进展》(第一卷)

编委会(按地区排列)



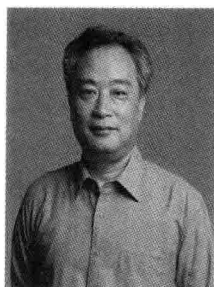
孙铠:东华大学教授、博士生导师,原纺织工业部染整技术开发中心副主任。部级、国家级科技进步奖获得者,享受国务院特殊津贴,《染整工艺原理》(第一版)主编之一。



沈勇:博士、教授,上海工程技术大学服装学院副院长,学科带头人。主要从事纺织品染整工艺及理论、纺织材料功能化表面改性与加工技术、以及新颖纺织化学品及助剂的制备与应用技术。近年来主持完成上海市科技发展基金、上海市教委科技发展基金、国家教育部人才计划基金以及重大产学研项目 30 多项;发表研究论文 100 余篇;出版学术专著和教材 5 部;申请和授权国家发明专利 20 余项。研究成果分别获得上海市科技进步奖和中国纺织工业协会科技进步奖 4 项、全国“星火杯”发明创造一等奖 1 项、上海市优秀发明选拔赛金奖和二等奖 4 项。



沈淦清:北京服装学院教授,东华大学博士生导师,20 世纪 80 年代曾为西德访问学者(两年)。国内外核心期刊发表论文数十篇,省部科技进步奖获得者,国家专利两项,编写出版著作七部,享受国务院特殊津贴。



王柏华:北京服装学院教授,硕士生导师,北京市科学技术奖一等奖获得者,教育部高等学校轻工类教学指导委员会(连任三届)委员。主要从事的学术研究领域有:1. 轻化工程(染整)学科专业教学研究;执笔撰写了教育部高教司组织编写的《轻化工程学科专业发展战略研究》和《轻化工程专业教学规范》;2. 纺织品整理的研究工作:《多维高仿真 SFY 产品一条龙加工技术的开发》《毛织物双功能整理》《生态纺织品检测及预警体系的建立》等五项获得省部级科技奖;3. 染整废水循环利用的研究工作:《一种羊毛染色废水再生利用方法》等获得国家授权发明专利;以第一作者在中外核心期刊发表学术论文近 40 篇。



郝新敏:总后勤部军需装备研究所正高级工程师,工学博士,博士生导师。长期从事纤维制造、功能纺织材料、汉麻生物材料等研究。2004 年享受国务院政府特殊津贴,2012 年,获得香港何梁何利基金“科学与技术创新奖”。先后获国家科技进步一等奖 2 项、二等奖 2 项,国家技术发明二等奖 1 项;军队及省部级一等奖 13 项、二等奖 6 项。已获发明专利授权 58 项,实用新型专利 16 项,2 项国际 PCT 专利。在核心期刊发表论文 70 余篇,其中 SCI 收录 8 篇,EI 收录 9 篇,ISTP 收录 2 篇。主编《医用纺织材料与防护服装》、《功能纺织材料和防护服装》、《聚四氟乙烯微孔膜及纤维》等专著 3 部、参编专著 3 部。



王际平:博士,国家“千人计划”特聘教授,博士生导师。长期从事纺织化学、日用化学、高分子化学/物理、导电高分子以及高分子表面/界面物理化学基础及应用基础研究。现研究方向为生态染整技术,智能纺织材料,织物洗涤护理技术等。1994 年获德州大学阿灵顿校区化学系有机及高分子化学博士学位。1995 年完成博士后研究,进入美国宝洁总公司工作,2005 任宝洁总公司全球纺织及工业标准部门首席科学家。2010 年获选为国家“千人计划”特聘专家,2011 年 9 月加盟浙江理工大学材料与纺织学院。任“先进纺织材料与制备技术”教育部重点实验室主任,浙江理工大学学术委员会特聘副主任,国家纺织与日用化学国际科技合作基地主任。



周文龙:工学博士,浙江理工大学教授,博士生导师,浙江省新世纪 151 人才工程第二培养层次人选,浙江省高等学校中青年学科带头人。主要从事纺织材料结构性能、生物酶在纺织中的应用、纺织材料检测技术等研究。目前已发表论文 100 余篇,出版专著 2 部,参编教材和教学参考书 2 部,主持完成包括省部级重点以上项目 20 余项,获发明专利 4 项、省部级奖励两项。近几年主要研究兴趣集中在天然资源的纺织应用及纺织品的生态防控方面。



邢建伟:澳大利亚新南威尔士大学博士、教授(二级)、博士生导师,现任西安工程大学纺织与材料学院院长。其主要研究领域为纺织化学新型助剂的研发及智能型新材料的研发,曾获得国家科技进步奖二等奖 1 项、陕西省科学技术奖一等奖 1 项以及香港桑麻科技奖一等奖及二等奖各 1 项。近年来承担国家级及省部级科研项目多项,在国内外学术期刊上发表论文 130 余篇。



刘学:山东省纺织科学研究院副院长、研究员,中国纺织工程学会染整专业委员会副主任兼后整理学组组长,北京服装学院,青岛大学纺织化学与染整工程专业硕士生导师,主要从事的学术研究领域:纺织品后整理工艺及相关化学品的研究开发,《耐久性阻燃腈、涤、棉装饰织物的研制》《涤纶及涤棉织物阻燃剂的研究开发》《硅酮弹性体在纺织产品上的开发应用研究》《改性黄麻功能性机织地毯的研制与开发》等获得省部级科技奖。



朱平:工学博士,博士生导师,湖北省“楚天学者”特聘教授,青岛大学、武汉纺织大学教授,武汉纺织大学化学与化工学院院长,华中科技大学、江南大学、青岛大学博士生导师,教育部轻工类专业教学指导委员会委员。完成包括国家“863”高技术发展项目、国家自然科学基金等国家、省、市级科研课题 30 余项;获香港桑麻纺织科技奖、省科技进步一、二等奖多项;主编出版国家“十一五”规划教材“功能纤维及功能纺织品”,参编“轻化工助剂”、“染整工艺学教程”等教材;授权中国发明专利十余项;在各级学术刊物上发表论文 200 余篇。

编者的心声

2010年5月29日上午由孙铠教授提议的“出版新书协商会”如期在东华大学召开。在共叙了多年来的师生情谊后,孙教授提出了令人频频点头的如下看法:“中国是世界上最大的纺织染整生产及出口大国,但还不是这方面技术最先进的大国。这就向我们提出了继续努力,力争尽快赶上世界先进水平这一目标。鉴于我国的纺织染整生产产量居世界首位,品种最为齐全,因而编写纺织品整理技术的书籍的重任自然地就落在了我们肩上”。经过大家畅所欲言的、相互补充的讨论,一致决定成立了出版本书的编委会,并尽快开始组稿等工作。

经过稿件作者及编委会两年多的努力,本书的首卷现在和各位读者见面了。本书有以下的特点:

(1) 本书为持续出版的专业书籍,每1~2年出版一卷。

(2) 以保持中国特色为其宗旨,期望将各类纺织品的整理工艺陆续进行介绍,内容由浅入深,适合各类读者阅读或查询。在这方面有些类似于国外的Textile Progress(Review),但本书更为详尽与系统。

限于我们的水平与经验,有不足之处,敬请读者多加指教。

以下对本卷的各章的特色作一扼要的介绍。

第一章中有关内容是孙铠教授毕生经历的总述,并对织物防皱整理的历史地位作出了深刻的概括。

第二章中有关汉麻的开发彰显了中国专业人员自主创新的精神。针对某些西方国家将大麻作为麻醉品(毒品)而种植的现状,中国专业人员却通过仔细的工作,筛选出了含毒成分最小的汉麻(China Hemp)进行种植与开发、扬长避短,开发出了具有抗菌性能的多种纺织品。这一点已受到始终受困于大麻毒品的西方大国的肯定。

第三、四章介绍了天然彩色棉织物的纺制与整理工艺,通过深入的研究,指出了今后的努力方向。

第五、六章介绍了羊毛衫(包括混纺类)的整理工艺,有关羊毛衫整理工艺,以往在专业书中是极少介绍的。特别要指出的是,由于羊毛衫的组织结构疏松,它们的抗起毛起球性差一直困扰着专业人员。此前某些国外助剂公司虽开发了个别的羊毛衫抗起毛起球整理剂,但经试用难以令人满意。现在我国专业人员经过努力已开创性地研制成功较为优良的羊毛衫抗起毛起球整理剂及合适的加工工艺。

第七章介绍了世界上与波斯地毯并驾齐驱的中国羊毛地毯的化学后整理(仿古工艺)。这是此前人们在专业书籍中难以见到的专题。

第八章介绍了羊毛及人发拉伸改性技术,并从拉伸改性前后纤维微结构的变化规律,验证了改性的机理及其变化规律。

第九章介绍了新开发的甲壳胺纤维及其整理加工性能,尤其是它的抗菌性能。

第十章介绍了织物抗静电整理工艺。并针对性地指出,目前国内毛织物不恰当地过多地使用了有机硅整理剂所带来的一些新问题。

第十一章介绍了各类纺织品的阻燃剂及整理加工后的阻燃效果,并通过实际测定限氧指数(LOI)加以比较。

第十二章介绍了新兴的汽车座椅面料的涂层整理工艺。它涉及防污、防静电、防雾化、抗菌及消除异味等诸多功能性方面。

第十三章介绍了具有电磁屏蔽功能的纺织品,这是针对手机等造成电磁波充斥周围环境而提出来的新问题,值得人们重视。

第十四章综述评价了羊毛织物各种功能性整理工艺。由于内容较多,后半部将在下卷刊出。

第十五章专门研究了拒污整理服装经过多次服用及洗涤后功能逐渐变差的机理。文中采用了许多最先进的测试方法,找出了家庭洗涤时所使用的柔软剂不当是造成服装拒污性能变差的主要原因。在此基础上提出了有效的解决方法。这是在织物及服装护理工作方面,理论与实践密切结合的好文章。为我国纺织品整理工作开拓了新的视野。

第十六章介绍了毛染整厂的染色废水在进行适当的净化处理后直接回用于原染色工艺的研究成果。水资源的保护和节省是我国十分紧迫的工作,这一研究工作已在实际回用中产生了良好的效果。

编委会
2013.5.30

前言

在教育部高等学校《轻化工程专业规范》研制时,编者将《纺织品整理》的知识体系划分为四个知识单元:纺织品前处理、纺织品定形、纺织品外观及风格整理、纺织品功能整理。当下纺织品的智能化应看作纺织品功能整理的高级阶段。而纺织品的生态安全性、低碳、节能减排与资源循环利用,则是制约纺织品整理发展的重要因素。尽管第二次世界大战以后,新技术革命不断涌现,但发达国家在这些重要因素上并没有取得实质性的突破,而是以产业转移的方式转嫁到发展中国家。在这个进程中,中国成为了世界上的纺织加工大国,以设备和技术的引进促进产业升级。但是随着发达国家传统产业的空心化,先是高校关闭纺织染整相关专业,或对其转型改造成为设计类或营销类专业,进而发展到出售或关闭重要的研发机构。这也使得我国纺织染整工业在新一轮的升级换代进程中,要自主承担起研发重任。这是产业发展的必然规律,也是编著者编撰此系列专著缘起。

《中国纺织品整理及进展》的编著者期望为中国的纺织染整行业及相关领域的科技人员取得的重要技术创新成果提供展示与交流的平台;为涉及此相关行业的管理与财经界、新闻界等人员提供了解行业现状及发展趋势的重要渠道;对于高校的本硕博学子及有跨行业跨学科想法的研究机构提供有学术价值和特色的深入浅出的具有专业百科特色的可溯源的专业丛书。作为此系列专著的首册,也希望为后续的各册编著者提供一个范例。本书所录用的稿件一般要求作者应具备正高级职称,以确保文章的质量和水平;若没有正高级职称则需要一名正高级职称的专业人员作为稿件的推荐人,对稿件的水平和真实性负责,推荐人刊印时用括号标注姓名。

首册的编著者来自国内著名的纺织类高校、研究机构和企业。有东华大学的孙铠教授、宋心远教授,北京服装学院的沈淦清教授、王柏华教授、王建明教授、陈英教授及他们指导的研究生林琳(博士,中国印染行业协会)、田红艳、张洪玲(纺织学报)、关海娣(上海索凯实业有限公司),浙江理工大学的周文龙教授、王际平教授、刘今强教授和硕士生周旭玲,武汉纺织大学的朱平教授、刘云副教授,西安工程大学的邢建伟教授,上海工程技术大学的沈勇教授,解放军总后勤军需装备研究所的郝新敏教授级高工,山东省纺织科学研究院刘学研究员、焦真研究员,浙江雀屏纺织化工股份有限公司许海军总工和于小江。

全书由王柏华教授统稿,沈淦清教授审阅,由王柏华教授的硕士生王永胜进行全书的文字处理工作。限于我们的水平与经验,有不足之处,敬请读者多加指教。

编著者

2013年6月2日

目 录

CONTENTS

第一章 织物防皱整理在我国的发展历程	
孙铠 沈淦清	1
第二章 汉麻纤维的开发与应用	
郝新敏	13
第三章 天然彩色棉/绢丝混纺纱线及其织物性能	
周文龙 周旭玲	37
第四章 天然彩色棉织物及整理	
陈英 宋心远 关海娣	51
第五章 羊毛衫的一般后整理加工	
许海军 于小江 （沈淦清）	64
第六章 羊毛衫的特种整理	
许海军 于小江 （沈淦清）	73
第七章 中国羊毛地毯的化学后整理	
沈淦清	79
第八章 毛发拉伸改性研究	
林琳 沈淦清	90
第九章 甲壳胺（壳聚糖）纤维及其混纺织物染整加工	
王建明 张洪玲	128
第十章 织物抗静电整理诸多规律的揭示	
沈淦清 田红艳	155
第十一章 阻燃纺织品	
朱平 刘云	166
第十二章 汽车座椅面料的整理加工	
刘学 焦真	205
第十三章 电磁屏蔽功能纺织品	
沈勇	217

第十四章 羊毛织物功能性整理 241

邢建伟 241

第十五章 织物柔软剂在家庭洗涤时对拒污整理服装拒污功能的影响

王际平 刘今强 275

第十六章 毛染整厂的染色废水回用探讨

——染浴中金属离子含量对毛用染料染色成品色泽的影响

王柏华 286

第一章

织物防皱整理在我国的发展历程

孙 铠 沈淦清

在我国,织物防皱整理技术研究的起步较工业先进国家晚了许多年,这与当时的国情有关。发展进程的快慢也受到客观条件的影响和制约。作为这一进程的参与者,有幸将以亲身感受和体会,并抓住一些重要“节点”的描述来勾画出这一曲折历程的概貌。犹如借助一个光学棱镜,将这一段历史解析成一个多彩连续光谱,奉献给各界关心这一技术的学者与读者。

一、基础薄弱、艰难上路

众所周知,20 世纪 50 年代初,我国的工业基础很薄弱。在国内诸工业中,纺织染整工业虽然相对地较好些,但总体来说,基础及配套很差。在对纺织物的后加工中,即在练漂、染色、印花及整理四大工艺中,整理又是最薄弱的,处于附属地位。主要限于定幅、增白、上浆、烘干、轧光及电光等,三辊预缩机也是不多见的,因此织物成品的缩水率普遍较高。在那时,大学的专业设置都以“染化”来称呼,也有过染化工程学会和染化月刊。大多企业都以“印染厂”来命名,一直延续至今。这本身已足以说明在纺织物的后加工中是以印染加工为其核心工序的。

上述状况持续到 60 年代初,由于整理技术越来越受到重视才得到转变。最明显的标志是大学中设置的“染化”专业开始改为“染整”专业。其内在的实质是,在纺织物的后加工中,有色加工(染色、印花等)与无色加工(前处理、后整理等)方才处于同等重要的地位。促成上述转变的原动力是纺织品近代整理开始登上历史舞台。而作为近代整理的先驱者就是纺织物的防皱整理的快速发展及产品的市场化。

为了使读者能更好地了解在 20 世纪 60 年代初国内防皱整理是怎样从零起步,首先应了解当时国外在防皱整理方面已发展到何种水准,并且两者之间有多大的差距。

二、国外防皱整理的起步及进入核心阶段

据有关资料报道,国外的第一个防皱整理专利出现在 1926 年的英国。而有较大数量的防皱整理织物进入市场约在 1930 年左右。所用整理剂是脲—甲醛树脂(简称 DMU)。以后就静寂下来,约 20 年间没有更大的突破。因此初步阶段的进展是很缓慢又单调的,脲醛树脂几乎成了唯一成功的。这是与当时的化学助剂工业的基础薄弱相关联的。第二个出现的防皱整理剂是三聚氰胺—甲醛树脂(简称氰醛树脂, MF),时间约在 1939 年左右。但由于产品有吸氯泛黄的问题,因此一时并没有得到广泛的应用。

此后由于受到第二次世界大战的影响,整体处于停滞状态。第二次世界大战后世界经济中心开始转移到美国。相应地,大约在1948年左右,防皱整理的重心从黏胶织物转移到棉织物的情况下,氰醛树脂依靠坚牢度好的优点开始以混合树脂方式得到较广泛的应用,尤其在色织物方面更是如此,因为色织物不会有氯漂问题。

防皱整理的发展涉及整理剂、化学助剂、机械及纤维科学等发展水平,更受到防皱机理及理论的直接影响。1948年以前,用于解释防皱性能的理论方面,一直有两种机制的争执,即树脂沉积机制及共价交链机制。依树脂沉积机制的说法,整理剂是以网状结构的树脂微粒形式分散在纤维内部,它们所产生的机械摩擦阻力防止了纤维结构单元间的相对滑移,从而产生了防皱性。基于此,作用力是物理性的。这一理论出现较早,脲醛树脂的分子结构特征十分有利于这一理论的确立。同理,防皱整理在早期都称为“树脂整理”,这一称呼直至目前仍在采用。另一方面,依共价交链机制的说法,整理剂至少是双官能度的,它们在纤维内与纤维大分子发生化学反应,并在纤维大分子间生成横向的共价交链。借助共价交链稳定了纤维的单元结构,减少了纤维大分子间的不可逆滑移,从而产生了防皱性。这一理论出现较晚,必须有一个双官能度的整理剂的成功应用来证实才行,而脲醛树脂是办不到的。

直到1948年Cameron及Morton两位科学家以具有说服力的试验结果才使共价交链理论得以确立。此后,人们逐渐采用共价交链理论。在近代,防皱整理一直是在共价交链理论的指导下向前发展的。这一理论给防皱整理剂的开发指明了努力方向,大大加快了防皱整理的发展速度。例如,1950年前后,环亚乙基脲—甲醛整理剂(简称DMEU)的出现,稍后又有类似的三嗪酮—甲醛整理剂问世,它们都是双官能度的防皱整理剂,其实际效果有力地佐证了共价交链理论,从而大大加快防皱整理的发展速度。同时,也使原来概念模糊的“树脂整理”逐渐地被“防皱整理”所取代。

1957年左右,DMEU整理剂在实际应用及理论研究方面成了最热门的整理剂,其历史作用是功不可没的(注:我国防皱整理的起步也是以DMEU为重点逐步发展起来的)。

20世纪60年代中期,国外的研究重点逐渐由一般的防皱整理转入“洗可穿”整理(Wash and Wear,简称WW整理)。大约花了近10年时间,重点地搞清了干回弹性与湿回弹性之间的关系。最后得出的结论是:为了使棉织物兼有良好的干回弹性及湿回弹性,不得不对棉织物分别进行干态与湿态的两次交链,即两次加工。这样一来,使得该工艺既复杂、价格又高,强力损失还大,客观上限制了其实际应用的价值。不过,其理论价值及指导意义应充分肯定的。

三、我国防皱整理的起步及当时的努力方向

1956年纺织工业部纺织科学研究院在北京组建成立,这标志着我国向纺织品近代整理进军的一个里程碑。1957年笔者撰文“合成树脂在织物整理中的应用”,发表在《染整通报》1957年第7、第8期上,并在大学生的授课内容中充实有关近代整理的相关内容。

20世纪60年代初,我国启动了整理技术研究。纺织工业部于1960年组织了30多位专家研讨如何迎头赶上西方发达国家的防皱整理水平。诸如剖析一些进口的性能优良的纺织品,以确定所施用的防皱整理剂,并在此基础上组织攻关会战及生产,包括整理剂及有关助剂的生产,防皱整理工艺的探索及试生产等。从剖析所得出的结论来看,国外样品上实际使用的防皱整理剂基本上还是水平较低的脲醛树脂,部分样品也混入了氰醛树脂,这说明性能较好的DMEU,当时即使在国外也没有大量应用,尚处于理论研究阶段。据此,笔者曾提出过一个建

议,抓住机遇,将 DMEU 作为起步的研究重点,以求尽快赶上国际先进水平。遗憾的是,其时国家尚处于被封锁状态,国内没有 DMEU 供应,又没有科研经费及外汇,更无法从国外进口该试剂。据此,笔者曾在 1958—1959 年间,从事过环亚乙基脲(CEU)的合成研究。经过多次失败,终于在实验室规模上获得成功。经整理试验,结果表明有实用效果,然后将资料提供给上海一印进行较大规模合成,最后获得成功并投入生产。基于此,笔者曾撰文“活性树脂—环亚乙基脲”发表在 1960 年的纺织通报上。

工夫不负有心人,上海一些企业很快实现了这一目标,合成出了符合实际生产要求的此类整理剂,并投入了试生产。笔者有幸参与了这方面的工作。具体地说,主要有两方面:①组织有关 DMEU 防皱整理剂的理论研究;②着手整理当时国外防皱整理的最新信息,编辑成册以供国内同行参考。

(1) 关于理论研究

主要的工作集中于 DMEU 在防皱整理工艺中与纤维素纤维反应特征的研究。在 1965 年得到了当时国内外文献中从未报道过的一些结论。主要的有:①在高温焙烘条件下,DMEU 在棉织物上的固着速率与 DMEU 浓度的一次方成正比,而与纤维素中有效羟基含量基本上无关,即成“假一级反应”。考虑到纤维上反应的定位性质,因而整个复杂反应大致上可以认为是“一级、定位、非可逆性的单向反应”。②在高温焙烘条件下所发生的复杂反应中,生成交链的醚化反应为主导反应,而自聚反应并不能充分进行。升高焙烘温度有利于 DMEU 的固着与交链的生成。在该试验条件下,DMEU 固着活化能 $E = 50 \text{ kJ/mol}$,碰撞因子 $A = 6 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ 。

为便于读者了解当时国内外总的发展水平,并作比较,已将查到的有关防皱整理中反应动力学研究的结果汇总在表 1-1 中。

客观地讲,经过各方努力,在以 DMEU 为热门主题的研究及实际生产水平方面来看,当时国内水平与国外水平之间的时差已缩小到只有 10 多年了。

表 1-1 防皱整理剂中一些反应动力学的有关数据

名称 数据 反应物	相态	活化能 E /(kJ/mol)	碰撞因素 A /min ⁻¹	活化分子数 $e^{-E/RT}$	反应温度 /℃	备注
脲醛自聚(水溶液中)	溶液、均相	63	1.2×10^7	4.4×10^{-10}	35	国外
羟甲基苯甲酰胺 + 甲醇(水溶液中)	溶液、均相	92	3×10^{14}	2.4×10^{-16}	35	国内
脲醛自聚(玻璃板上)	玻璃上、均相	38	2.2×10^4	2.8×10^{-5}	150	国外
脲醛 + 纤维素	织物上、非均相	80	1×10^9	1.9×10^{-10}	150	国外
DMEU + 纤维素	织物上、非均相	50	6×10^5	1.4×10^{-6}	152	国内(笔者)

(2) 关于资料整理方面

应纺织工业出版社预约,编写一本“防皱整理的理论与实践”的专著,且已在 1965 年完成了工作,并编写成十二章书稿,内容较完整,包括纤维素纤维的结构、化学性、流变性、防皱理论、防缩理论、防皱整理工艺、整理成品质量评价、免烫整理、整理剂及有关检测等。令人遗憾的是,在编辑加工时赶上了文革浩劫,没能与读者见面。后来这些材料成了编写《染整工艺原理》第一、二册的重要基础(1982 年以后出版),也算是完成了一个心愿。

应该特别指出的是,防皱整理成品的强度下降的缺陷对于当时中国的国情是难于接受的,此点也是可以理解的。试想,当时中国国情是,每人每年只能凭几尺布票去购买织物,人们自然将耐穿性作为重要因素来考量。稍年长的人也许还记得,当时报上曾经宣传的“印染一步法”,就是将织物的“烧毛”、“精炼”及“丝光”工序省掉,直接将其进行染色,这样得到的成品就是我们俗称的“毛蓝布”,让其直接进入市场一时也成了“时尚”。还有更令人哭笑不得的是,作为新产品的防皱整理织物,由于强度下降的原因,按常规产品标准来验收时只能降为“等外品”进行销售。为了迎合当时的国情,染整界只能调转方向,去研究“耐磨布”,即将聚氨酯类的高聚物的乳液,外施性地施加到织物上去,以增加其强度及耐磨性等。此类研究结果自然是正面的,织物的耐磨性确实提高了,但是却大大地增加了加工成本,以及泛黄、静电现象、手感差等问题也是令人头疼的,其结果必然是难于形成市场规模。

对于防皱整理织物强度下降的问题,在西方发达国家中也是必须面对的现实。当时专家们也是花了很大工夫希望解决它。但是事与愿违,经过多年研究,最终只得承认,这是难于绕过去的必然现象。于是他们提出了用其他补救的措施。大致有如下几种:①首先对纱线进行丝光加工,再织成织物。②稍后些,提出了将液氨处理工艺安排在防皱整理加工之前,由于液氨处理会增加织物强力,因此正负相消,问题也就解决了。③在棉织物中加入适量比例的涤纶纤维,以弥补织物强力的不足。④在防皱整理工作液中加入适量的高聚物乳液,以提高织物耐磨性。⑤采用微拉幅的方法以提高纤维的取向度,从而减少整理后织物的强力损失。这些措施使防皱整理的发展势头得以保持下来,并将防皱整理推向了更高层次。

而在我们国内,此时已无人能顾及这些了,那场惊世的浩劫又将我国的发展水平与国际先进水平之间的距离拉大了。不过,从这些挫折中让我们看到了,防皱整理在向更高层次发展时,更需要多方面的协同努力,如配套的解决好助剂,开发其他的新技术也是十分重要的,光靠整理界单枪匹马地奋斗,实在是“事倍功半”的。

四、有关以 2D 树脂作为主要防皱整理剂时期诸方面的评析

(一)20 世纪 60 年代中后期

织物防皱整理剂经历了“洗可穿”整理(WW 整理)阶段,由于对防皱整理剂的加工性能提出了更高的要求,而 DMEU 某些方面欠缺使其难于满足要求,从而逐渐走向低潮。主要缺点如下:①DMEU 整理的成品,耐酸性不太好,当 $\text{pH} < 4$ 时,成品即变质。②有色织物经 DMEU 防皱整理后,颜色及色光变化较大。③整理成品仍有一定的吸氯损伤。以上几点确实难以满足生产实际的需求。

实际上,在当时,世界上似乎只有美国在洗涤白色织物时才会进行一次次氯酸钠漂白,以致需要进行酸洗脱氯的后处理。这会使织物上的交链遭受破坏,使其回弹性变差。也正是这一原因导致 DMEU 防皱整理过早地走向了低潮。

出于实际需要,国外的许多专家重点地对酰胺—甲醛类整理剂进行了全面的筛选,并开始研究各种新化学结构类型的试剂。对于后一个努力方向,本文将在后面再细述。现先介绍前一个方向的情况。

经过大量结果的对比,发现二羟甲基二羟基环亚乙基脲(简 DMDHEU 或 2D)基本上能满足发展的需要。2D 比 DMEU 的性能优越在如下几方面:①2D 的耐酸性好,可以经受 $\text{pH} > 1$

的条件不变质。②反应速率比 DMEU 慢得多,因而贮存稳定性好;如果配成工作液,浸轧到织物上后,其贮存稳定性同样是好的,因而能满足延缓焙烘法“耐久压烫整理”的要求。③对有色织物的色泽及色光影响较小。虽然 2D 在吸氯泛黄及吸氯损伤方面并不比 DMEU 好,但已交链部分却是耐酸性的,弹性并不会因吸氯后释酸而变差。总之,2D 已可满足“洗可穿”整理及过后发展起来的“耐久压烫整理”的迫切需求。恰逢其时,进入 20 世纪 70 年代后,在西方发达国家中,服装工业开始主导纺织及染整加工业。人们已不再像以前那样先买布料,然后再量身缝制服装,而是直接从商店里选购尺码合身的服装。家庭缝纫已成十分奢华或业余爱好的事情了。(这一情况,如果按当时中国国情相比较的话,服装归属于轻工业,而纺织与染整却归属于纺织工业)。由于工业范畴的扩大,原有在染整厂进行的“轧、烘、焙”三步式织物防皱整理工艺已不能适应成衣加工的要求。例如,衬衣口袋是要折叠后再缝制的,而原有防皱整理后的织物却力求使织物保持平整状态,折边处就不会服帖,造型性就好不了。这意味着产生定型作用的焙烘过程必须推迟到缝制成衣的阶段。这就要求开发延迟焙烘的技术,相应地也就要求整理剂有良好的耐酸性,即浸轧在织物上的防皱整理加工液中的酸性催化剂所产生的酸性,在半成品贮存期内,如 6 个月,不会发生催化交链反应的作用,也不会发生催化分解整理剂的作用等。亦即“耐久压烫整理”(简称 PP 整理)的兴起,使原来在染整厂中“轧、烘、焙”工艺切成两段。织物先在染整厂中进行轧烘加工,再将半成品交给成衣厂。这样一来必然会产生半成品长时间贮存的问题。成衣厂则按四季变化的要求以及造型等要求进行裁剪,在最后的压烫加工时才完成交链反应。整理发展过程详见表 1-2。

表 1-2

织物防皱整理的发展

整理方法	一般整理	防皱整理 (1945—1955 年)	“洗可穿”整理 (1955—1965 年)	PP 整理(1964—)
干弹性角(经+纬)	160°	230°	260°	300°
“洗可穿”评级(孟山都方法)	1	2~3	3~4	5~5 ⁺
耐磨性能	下降	下降	下降	下降严重

注:PP 整理是指棉织物耐久压烫整理。

综上所述,在防皱整理发展的三个阶段中,DMEU 在起始阶段发挥了开创性作用,DMEU 在中间阶段起了承上启下的作用。在确立共价交链理论,加速发展进程中发挥了主力作用。DMDHEU(即 2D)不仅担当了实际生产的主角,将防皱整理推向了高潮,并且充当了染整加工与服装加工之间的桥梁与跨越的角色。

(二)20 世纪 70 年代后期

如果将表 1-2 中所列进程与国内发展实情相对照的话,必须明确地指出,我国的织物防皱整理发展进程是跳过了“洗可穿”第二阶段的。或者说,直接吸纳了国外的研究成果。按理说,我们应该缩小了与国外先进水平间的时间差距约 10 年。可是那场浩劫却使我们又损失了 10 年的宝贵时间,使原来已缩小了的差距再次拉大了。当我们从拨乱反正中走出来时,我们还只停留在第一阶段的水平,甚至对 DMDHEU 还知之甚少。下面的实例可以佐证这一事实。

20 世纪 70 年代后期,一家欧洲助剂公司曾向我国推介一种新型的防皱整理剂。他们向我们介绍,他们的防皱整理剂,由于它本身就具有反应活性,因此在配制整理加工液时,不必再

加入任何催化剂,使用起来既方便简单,效果又好,故称“活性树脂”。一时间使我们如坠入云雾之中,十分愕然。这一谜团多年后才得以解开。

我国在改革开放后重新加快了防皱整理发展速度。有关专家通过对这种所谓“活性树脂”的剖析,使大家恍然大悟。原来主要成分还是 DMDHEU 树脂,只不过他们充分利用了 DMDHEU 具有良好的耐酸性的特点,直接将催化剂(如 $MgCl_2$)加入其中。这样一来,工作液中自然不必再另加任何催化剂了。这一情节,与其说外国商人对我们封锁了技术讯息,开了个历史玩笑,还不如说,闭关锁国使人无知。

鉴于 DMDHEU(简称 2D)的合成工艺并不复杂,进口 2D 树脂价格又贵,国内的助剂企业就开始动手,自制 2D 供应市场。然而由于合成 2D 的三个原料中的乙二醛,国内一时供应不上来,还得依赖进口。从进口 2D 改为进口乙二醛的转变,自然瞒不住讯息灵通的外国商人,他们立即相应地作出变通,将乙二醛原料的价格抬高到比 2D 成品的价格还高,来一个“倒挂”,这又使我国处于了被动的地位。这一历史的“插曲”,现在听来似乎很轻松,但却再次证实了那句名言:“落后就得挨打”。

20 世纪 90 年代起防皱整理发展进程又面临了环保要求,主要是控制游离甲醛问题。这是一个技术深化的问题,与通常讲的防皱整理发展的三个阶段不是一回事。

五、环保型的低甲醛及无甲醛防皱整理

从上述的防皱整理发展的主线来看,基本上是酰胺—甲醛型整理剂始终处于主导地位。但是,由于此类整理剂的分子结构及反应特性,在原料贮存、加工、半成品及成品加工及贮存,以及服用时洗涤等环节中不可避免地会放出游离甲醛,其甲醛释放量则主要取决于整理剂的结构及加工条件等因素。

甲醛属于有毒化学物。虽然迄今尚无直接证据证明甲醛会使人致癌,但在动物身上已发现了致癌的一些例证,当然浓度也是一个关键因素。已认定的事实是,甲醛会刺激呼吸道的黏膜,并触发过敏症。对于某些过敏体质的人,情况自然会更严重了。

随着国际上对环保要求的不断提高,1995 年国际上普遍接受的 Oeko—Tex 标准 100 颁布了各种纺织品上的游离甲醛限量。我国的国家标准 GB18401—2001 中关于纺织品上甲醛含量的限定也采纳了上述国际标准。详见表 1-3 所示。

表 1-3 纺织品上游离甲醛含量的限量			
类型	甲醛含量/(mg/kg)	类型	甲醛含量/(mg/kg)
婴幼儿类	≤20 ^①	非直接接触皮肤类	≤300
直接接触皮肤类	≤75	室内装饰类	≤300

注:①Oeko-Tex standard 100 将婴幼儿类产品甲醛含量定为 16mg/kg,于 2008 年 4 月 1 日生效。

对于酰胺—甲醛型的防皱整理剂来说,欲获得无甲醛效果几乎是不可能的。比较现实的办法是将整理剂改性,以获得含低甲醛,甚至超低甲醛的防皱整理效果。最常见的改性方法是利用甲醇、乙醇、乙二醇或其他含有活性氢的化学物,在酸性条件下对初缩体(实为半缩醛)实现全缩醛化,工业上习惯地称为醚化。反应如下:

