

织物后整理译文辑

唐志翔 杨栋梁 等 编译

纺织工业出版社

织物后整理译文辑

唐志翔 杨栋梁 等编译

纺织工业出版社

内 容 简 介

本书编入织物后整理译文11篇，主要阐述了洗可穿整理方面的低甲醛和非甲醛整理剂、高效低温催化剂、洗可穿整理织物的穿着效果，以及透湿性涂层加工、合成纤维织物的亲水整理、卫生整理、仿鹿皮整理等。

本书供印染专业科技人员、院校师生阅读。

责任编辑：陈伟康

织物后整理译文辑

唐志翔 杨栋梁 等编译

纺织工业出版社出版

(北京东长安街12号)

河北省供销合作联合社保定印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米 1/32 印张：5 20/32 字数：124千字

印数：1—3,000 定价：1.10元

统一书号：15041·1454

前 言

《织物后整理译文辑》是配合纺织工业开发新产品，更好地满足市场对品种和质量的要求而编译出版的。它的主要内容选自上海市第一纺织印染工业公司技研室主编的内部刊物——《印染译丛》，大都是1981年以后国外期刊所发表的文章。在编译中，对部分译文进行了综述，删去了原文中无实用价值的内容。同时，考虑到纺织工业出版社将出版《织物阻燃整理》等书，因此对这类内容也没有编入。

我们希望，本译文辑的出版，能对织物后整理技术的发展作出一点微薄的贡献。

本译文辑由唐志翔和杨栋梁两位同志选文，组织审校，并最后全面地校阅。由于时间匆促，水平有限，错误之处务请不吝指正。

编译者

目 录

织物的低甲醛整理剂·····	(1)
采用非甲醛交联剂的棉织物防皱整理·····	(40)
经过整理的棉织物上残留催化剂与甲 醛释放之间的关系·····	(53)
混合催化剂有什么差别·····	(64)
处于两个耐久定形和干折皱回复角级 别的棉织物的服用性能·····	(89)
用化学变性改善免烫棉织物的防污性·····	(107)
透湿性涂层加工的最近发展·····	(110)
合成纤维织物的亲水整理·····	(121)
卫生整理的现状·····	(144)
仿麂皮起绒机织物·····	(153)
连续蒸呢机及其在工厂实际应用中的 重要性·····	(163)

织物的低甲醛整理剂

H. Petersen 和 P. S. Pai

序 言

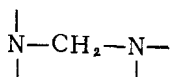
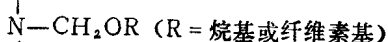
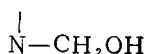
从反应物和反应条件的观点看，可能用于纤维素织物及含纤维素混纺织物整理的，仅限于几个基本的化学反应⁽³⁾。对纤维素纤维的处理，以改善折皱回复角、高耐久定形等级和低收缩的方法，主要是通过整理剂使纤维素分子的羟基产生交联为基础的。在整理的同时，决定着纤维强度的伸长性会有不同程度的减少。这点可以通过纤维的略微变脆，以及随之发生的耐磨牢度、断裂强力和撕破强力不同程度地降低而得到证明。因而，树脂整理的难处，就在于既要使这些损失保持在允许的限度内，又要赋予织物以良好的免烫性。几乎所需要的各项性能，都明显地取决于加工中应用的整理剂、催化剂和添加剂。在棉织物或含纤维素纤维混纺织物的整理过程中，反应是在异相发生的，因而，纤维素分子的反应性是受到限制的。为此，必须使用高反应性的交联剂。

使整理织物具有足够反应性的最重要的反应物是 N-羟甲基化合物及其醚化的衍生物。它们使用简便，价格低廉。根据 N-羟甲基化合物及其衍生物的化学性质，我们必须经常慎重考虑存在于产品中，整理浸轧浴中，浸轧、烘干和焙烘过程中，以及最后在整理织物上的游离甲醛。整理浴含有 N-羟甲基和/或 N-烷氧基甲基化合物，以及在浸轧过程中转移到织物上的游离甲醛。在烘干和焙烘时，会或多或少地形成

强交联。一部分游离甲醛随废气而排出，小部分与纤维素的羟基反应而形成亚甲基醚键，其余部分留在织物上。可是，根据整理剂在干燥和焙烘时的耐水解程度，在N-羟甲基或N-烷氧基甲基基团水解时，产生了额外的甲醛。敏化的或已整理的织物，在贮存过程中，尤其在热和/或湿气的作用下，也能通过水解而分离出更多的甲醛。表1列出了在整理剂中，整理浸轧浴中，以及在敏化或整理的织物上所出现的甲醛类型。总甲醛，在产品、轧浴、织物中的游离甲醛和在干燥、焙烘时的释放甲醛，以及N-羟甲基基团的含量，都能加以精确地测定。由于水解放出的甲醛，在很大程度上取决于测试的条件〔2〕。

表1 在整理织物上的甲醛类型

总甲醛



在聚合物中的游离甲醛，水合或非水合形式

在整理加工期间，排气中的游离甲醛

整理织物中影响甲醛释出的一些因素

在纤维素分子所需交联〔图1(1)〕的同时，也发生了不希望的副反应，即交联剂的自身缩合〔图1(2)〕和甲醛的离解〔图1(3)和(4)〕。

在用 N-羟甲基或 N-烷氧基甲基化合物进行整理期间和整理后的甲醛的离解，是各种影响因素的函数。表 2 中列出最重要的一些因素。

表2 影响甲醛释出的一些因素

交联剂溶液中或轧浴中的游离甲醛量
羟甲基和羟甲基醚化合物的耐水解性
整理条件和整理方法
交联剂的浓度
整理织物上的含水量和温度
整理织物上羟甲基化合物的交联程度
催化剂的性质和数量

整理剂溶液中的游离甲醛含量，是由平衡点所引起的，它是化学组成、浓度和温度的函数。图 2 所示是对于二羟甲基化合物的水溶液在 20℃ 时作为克分子浓度的函数所标绘的平衡点^(5~7)。羟甲基化合物用 40~50%，即 2.5~4 克分子溶液。浸轧浴的应用浓度在每升 0.4~1.2 克分子范围之内。

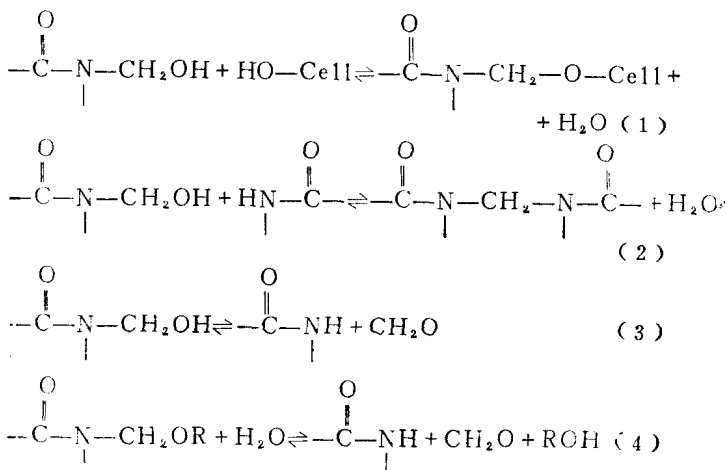


图 1 N-羟甲基化合物的反应

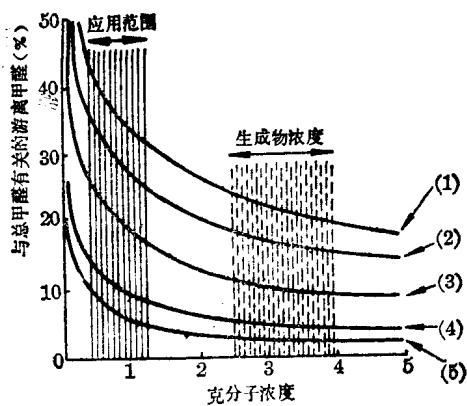
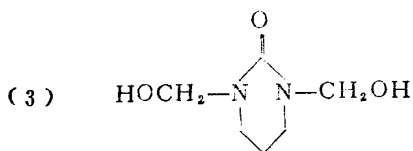
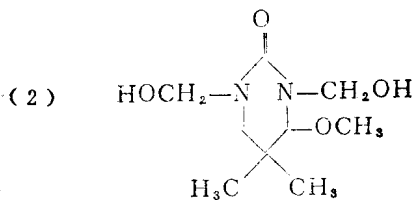
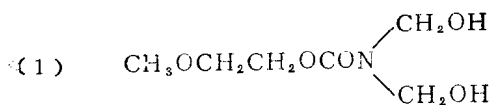


图2 各种二羟甲基化合物在20°C时
与克分子浓度有关的平衡位置



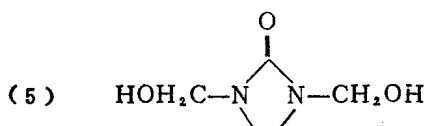
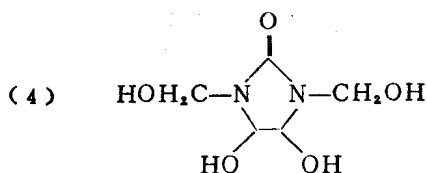


图3所示为一简单的测试装置，已证明该装置对于在实用条件下，测定由浸轧-烘燥-焙烘法和快速焙烘法使纤维素织物交联中催化剂的效率是非常适用的^(8, 10)。为了测试试剂，织物试样用含有交联剂和催化剂的溶液浸轧到一定的加重率，然后放在五氧化二磷的干燥器中，室温干燥3小时。试

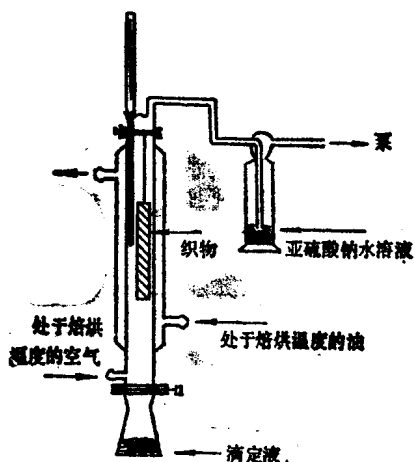


图3 测定织物上游离甲醛或N-羟甲基转化度的装置

样用纱线悬挂，然后放在装有油加热夹套的试管中，加热到所需的焙烘温度以焙烘。同时，把在热交换器中也加热到所需温度的干燥空气流通过反应管，以保证良好的热转移。焙烘时间结束后，切断纱线，使试样落到烧瓶中。烧瓶中放有已知量的氰化钾溶液，以测定羟甲基基团的含量；或放有亚硫酸钠溶液，以测定游离甲醛。该实验装置可使反应在任何给定时间内立即中断。同时，由空气流传送的游离甲醛被吸收在亚硫酸钠溶液或水中，以便测定。佩特森(Petersen)介绍了一些实验结果^[8, 10]。

减少整理织物上甲醛释出的可能性

为了减少用N-羟甲基化合物敏化或整理织物上的甲醛含量，以及消除由于热和/或水分的影响继而水解分离的甲醛，除了选择适当的整理剂产品外，还有化学法和工艺法两种可能性。在工艺法中，为了减少整理织物上的释出甲醛，又有几种可能性，列于表3。

表3 减少整理织物上甲醛释出的一些可能性

将整理织物加以后水洗
在整理浸轧浴中加入甲醛接受体
用雾室工艺将整理过的织物后处理

1. 将整理织物加以后水洗 采用将整理织物后水洗的方法，不仅去除了游离甲醛，而且使部分与纤维素未发生交联的N-羟甲基基团分解成甲醛而随之除去。未交联的N-羟甲基基团的分解程度，取决于水洗条件和交联剂的化学组成。有许多商品不能水洗，这是因为这些商品对整理织物有不利的影响，即手感变化，失去丰满度，尤其是增加了成本。

从表 4 可见, 采用不同的试验方法 (就在水洗后直接进行测定而言), 水洗导致了低甲醛值。经过数天的贮存后, 特别是在温暖潮湿的地区, 甲醛值又会增高。

表 4 不同工艺间甲醛释出的比较

$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HOCH}_2-\text{N} \quad \text{N}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} $		150克/升交联剂 (45%溶液) 45克/升25% MgCl_2 溶液, 用 NaBF_4 活化 轧余率 = 75% 在 110°C 烘干 1 分钟 在 145°C 焙烘 3 分钟			
		不水洗 不加尿素	后水洗 不加尿素	在轧浴中加入 15克/升尿素	雾室工艺 (10%尿 素液)(吸液率10%)
CH_2O	日本试验法 112-1973	510	225 → 270	240	130 → 90
CH_2O	AATCC法	895	510 → 600	480	250 → 205

2、在整理轧浴中加入甲醛接受体 减少甲醛释出的另一种方法, 是结合使用交联剂与甲醛接受体。如在整理剂的制备期间加入甲醛接受体, 则羟甲基化的平衡将有很大的位移。织物经整理后, 一般不能获得所要求的降低甲醛释出的效果。但是, 在整理轧浴中加入接受体, 可使整理织物上释出的甲醛量减少。在这种情况下, 必须选择反应条件, 以便使游离甲醛对接受体的加成速率常数, 大大地超过交联剂 N-羟甲基化合物中甲醛离解的速率常数^[2]。如果注意到了这些因素, 则接受体只能加在中性或微酸性整理浸轧浴中, 因为 N-羟甲基基团在碱性介质中的离解非常迅速。

从表 4 可见, 在整理期间和在整理的织物上, 要求降低甲醛释出的效果一般是不充分的。而且, 在许多情况下, 甲醛接受体以其 N-羟甲基化合物的形式与纤维素分子反应,

或相互反应，从而以不符合要求的方式影响了免烫性能。

3. 雾室工艺 前几年，巴地斯（BASF）发明了一种降低甲醛释出的新工艺^(2, 4)。巴地斯雾室工艺对于在整理织物或免烫服装贮存期间，降低甲醛释出量是一种新的非常有效的方法。

该工艺是将经树脂处理的织物立即用甲醛结合物溶液喷雾。合适的甲醛结合物有例如下述提到的化合物（图4）。化合物(a)、(b)、(c)和(d)除了价格较贵外，还显著地降低了活性染料和直接染料的日晒牢度。然而，尿素(e)却是相对地不活泼，无毒，不影响环境和无害的。尿素具有从特定位置去除甲醛的能力⁽²⁾。

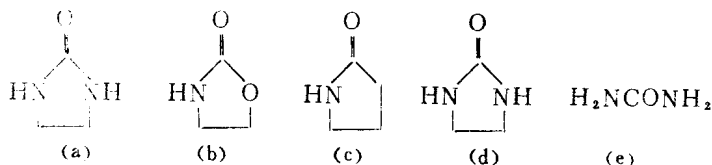


图4 甲醛结合物

图5为设备示意图。一台装有超压安全阀的变容排液泵，将甲醛结合物溶液输送到流体集合管，然后，通过调节阀到八个雾化喷嘴。喷嘴数量取决于织物的幅宽。在输液管上装有调压装置，以维持恒定压力。同样，用泵将压缩空气和雾化空气打入装有调节阀的集合管，然后进入每只喷嘴。选用不同尺寸的雾化喷嘴，以提供工艺必需的喷雾量和分配方式。在大多数情况下，10~30%的尿素溶液被证明是合适的，而喷雾的吸液率5~10%已足够。如果该工艺与高温焙烘的拉幅机或烘箱联用，则不必再进行复烘。大部分添加的水分能自发地蒸发，而织物离开该设备时，实际上处于“调

湿状态”。然而，正如预料的那样，将来可能开发含有一种类型以上的添加剂组分，以进一步控制可能有害的和有刺激性的物质，例如从织物上释放的甲醛。

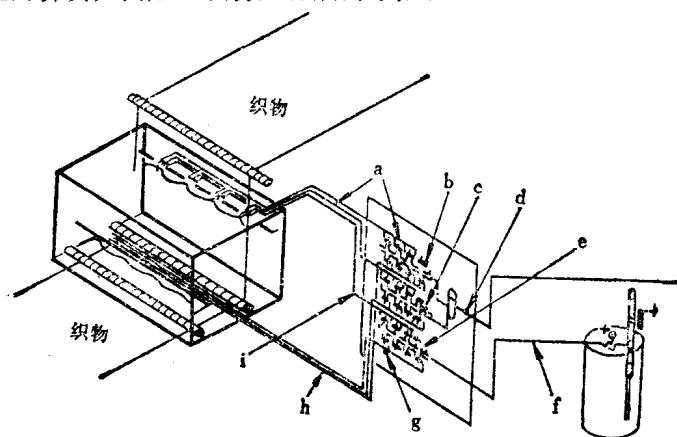


图5 巴地斯雾室工艺设备示意图

- a—1/4英寸空气管 b—压缩空气集接管
c—喷雾空气集接管 d—1/4英寸三向螺线管
e—输液集接管 f—3/8英寸输液管
g—1/4英寸输液软管 h—1/4英寸空气管
i—1/4英寸输液软管

4. 用这些工艺对整理织物减少甲醛的结果 我们对于上面讨论的降低甲醛释出的工艺效率进行了研究比较。表4列出了棉织物采用浸轧-烘燥-焙烘工艺，用二羟甲基-4，5-二羟基乙烯脲整理的结果。棉织物用含有150克/升45%二羟甲基-4，5-二羟基乙烯脲和3% NaBF_4 活化的45克/升25%氯化镁溶液的浸轧浴浸轧。

在一种情况下（表4的第三列），浸轧浴中加入了15克/升尿素。织物在110℃烘燥1分钟，并在145℃焙烘3分钟。在一个试验中（表中最后一列），用10%尿素溶液喷在织物

上,带液量约为10%。表中列出了用日本试验法112-1973⁽¹³⁾和AATCC密封罐测试法⁽¹⁾测定的织物上甲醛值。经水洗后,整理织物上的甲醛量有所降低,但仅仅存放一星期后,释出的甲醛量又有所增加。在浸轧浴中加入尿素,使甲醛值降低到约为未加尿素的整理织物上所测得的一半,可以很清楚地看出用雾室工艺对降低甲醛释出的效果。在用10%尿素溶液,带液量为10%时,对于实用目的来讲,织物是干的,因此一般不需要复烘。在许多情况下,经贮存仅仅一周后,甲醛值进一步减少。

低甲醛整理剂

本文所称低甲醛整理剂,实际上是指不含游离甲醛的交联剂溶液。这一性质的溶液,不能用N-羟甲基化合物配制,如果将N-羟甲基化合物溶于水中,则放出甲醛。但用醇类将羟甲基基团醚化,就可使这些化合物稳定。实际上,所有的N-烷氧基甲基化合物,在正常温度下对碱性和中性介质都是稳定的。酸能使它们水解。

用N-烷氧基甲基化合物整理的织物所释出的甲醛,要比用对应的未醚化羟甲基化合物整理的织物为少。为了证明这一点,使用了不同的二羟甲基化合物和对应的二甲氧基甲基化合物整理棉织物,并用各种方法测定了在这些织物上的甲醛。图6是在整理织物上测得的,浸轧浴中二羟甲基丙烯脲和二甲氧基甲基丙烯脲克分子浓度为函数的甲醛值。左边的曲线是实际的游离甲醛值,中间的曲线是用日本试验法112-1973测得的甲醛值,右边的曲线是用AATCC密封罐法测得的。

从图中可以非常清楚地看出,应用二甲氧基甲基丙烯脲

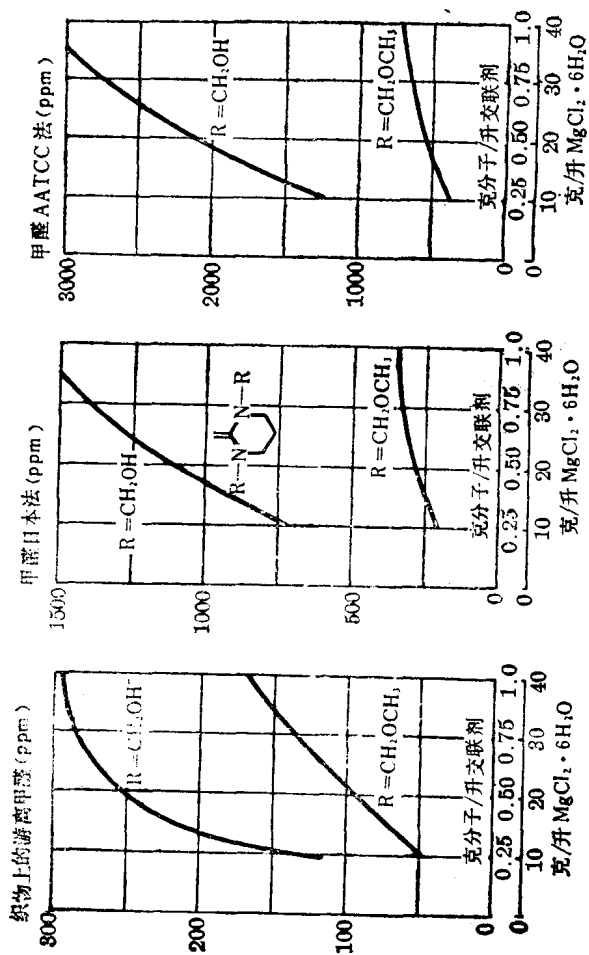


图 6 用二羟甲基丙脲和二甲基氨基甲基丙脲焙烘的棉织物上的甲醛量

所测得的甲醛值,比用二羟甲基丙烯脲所测得的低得多。虽然如此,但用日本试验法在二甲氧基甲基丙烯脲上测得的甲醛数据,也超过了日本法规的最低限度,这是由于丙烯脲的羟甲基醚耐水解性较差的缘故。测得的甲醛值列于表 5。

在第二个例子中(图 7),将二羟甲基-4-甲氧基-5,5-二甲基丙烯脲与对应的二甲氧基甲基化合物作了比较。在这一情况下,采用二甲氧基甲基化合物所减少的释出甲醛量特别显著。测得的甲醛值列于表 5。

通过对甲氧基乙基氨基甲酸酯的二羟甲基和二甲氧基甲基化合物的比较,也得到了相似的结果(图 8)。这里,在 40~50%二羟甲基化合物溶液中,游离甲醛的平衡含量也较高。二烷氧基甲基化合物的耐酸水解性特别高,测得的数据列于表 5 中。

二羟甲基-4,5-二羟基乙烯脲是熟知的交联剂之一。它能使棉织物达到相当高的耐久定形级别、低收缩率、高的干湿折皱回复角,以及良好的水解稳定性,但耐氯牢度非常差,而且甲醛释出值要高于用日本试验法 112 测试的在织物上的允许值。在由甲醇部分醚化的二羟甲基-4,5-二羟基乙烯脲(图 9)的基础上,有可能合成一种具有所需各项性质的化合物,包括良好的耐氯牢度和在整理织物上的低甲醛释出值⁽¹¹⁾。与二羟甲基-4,5-二羟基乙烯脲相比,这一新的化合物显示了较低的反应性。为了使采用这一化合物对棉织物以浸轧—烘干—焙烘工艺进行的树脂整理中产生的因变量相协调,采用了分级因子设计(functional factorial design),以确定最有利的整理条件,以及影响因素与因变量之间的关系。对所需性质的所有回归方程,都用分段多级回归分析法,通过特定的电子计算机程序加以计算。