

醚化 2 D 整理剂性能的研究

天津纺织工学院 邓彩云

提 要

将 2 D 交联剂醚化是降低 2 D 整理织物释放甲醛量和提高耐氯强度的一种比较有效的方法。本文用乙醇作醚化剂,采用不同的合成方法,得到几种不同的乙醚化 2 D 树脂,对其整理后织物的物理机械性能,耐氯性和释放甲醛值进行了分析比较,并与国外商品 *Fixapret 600* 比较。实验证明:(1)用乙醇代替常用的甲醇对 2 D 进行醚化,可以得到低甲醛耐氯树脂;(2)2 D 环上羟基乙醚化能降低整理织物的释放甲醛,侧基上的羟基乙醚化可提高耐氯强度;(3)较高醚化程度的混合乙醚化 2 D 可作为低甲醛耐氯树脂应用。本文还从理论上进行了一定的分析。

一九八七年九月二十六日

醚化 DMDHEU 整理剂性能的研究

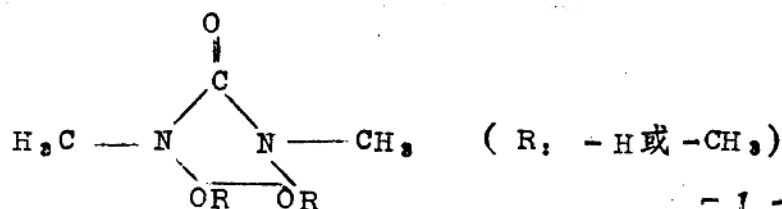
邓彩云

一、引言

(一) 低甲醛耐氯树脂整理的现状。

当前,加强纺织品的深加工,出口创汇,是我们纺织工业急待解决的问题。树脂整理是其中的一个重要方面。现在,国内外应用最多的整理剂是二羟甲基二羟基乙烯脲 DMDHEU (简称 2-D)。用该整理剂整理后的织物弹性高、强力损失小,对活性染料染色织物的日晒牢度影响很小,但耐氯强度低,释放甲醛量高〔1, 2〕。织物上含有过多的甲醛不但气味难闻,而且还能引起某些人的皮肤过敏〔3, 4〕。日本已经颁布了服用织物释放甲醛量的法规,其它国家还没有明确规定〔4〕。如何降低整理后织物的释放甲醛已成为国内外染整工作者所广泛研究的课题。

鉴于上述问题,人们从两个方面进行研究,一方面改进整理工艺,如选择高效催化剂(金属盐与有机酸混合)、提高焙烘温度,相应地缩短焙烘时间;整理后的织物经过碱性后水洗;在浸轧液中加入甲醛捕集剂;用含甲醛接受体的溶液进行后处理。另一方面开发新型的树脂整理剂。如,无甲醛整理剂:



它的反应性能比较低，整理效果比2 D差；改性2 D树脂即用一元醇或二元醇作醚化剂，得到醚化2 D树脂。用这类树脂整理后织物的释放甲醛值大大降低，耐氯性提高〔5〕。这类产品已经作为商品用于棉及其混纺织物的树脂整理。如西德BASF公司的 *Fixapret* Co 6, *Fixapret* 2348, 美国Cyanamide公司的 *Aerotex Reactant* 24, *Aerotex Reactant* 25 等。

H. A. peterson 比较了用不同浓度的2 D和部分甲醚化2 D整理的纯棉织物的释放甲醛值，结果如图一。

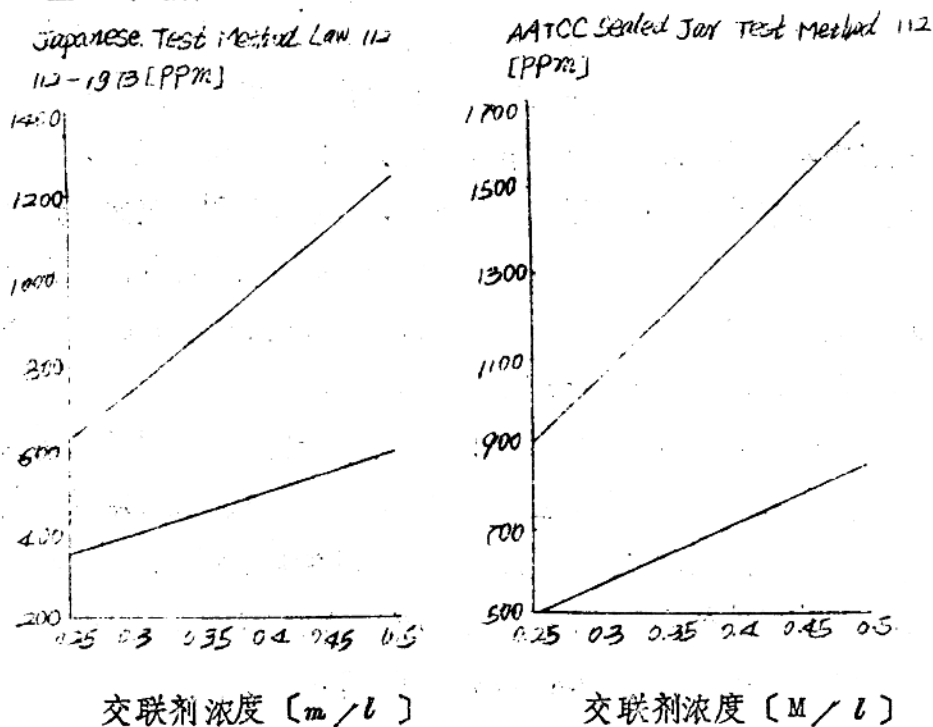
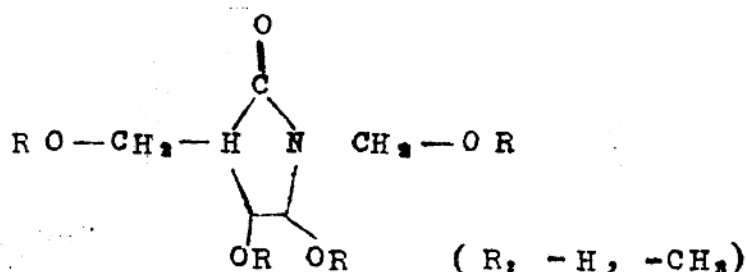


图 1

从图中可以看出，用醚化 2 D 整理后的织物释放甲醛值降低很多〔1〕。pamela J. Jacob 等人研究了醚化 2 D 和 2 D 整理后织物在贮存和洗涤后释放甲醛的情况。结果表明，醚化 2 D 整理织物的释放甲醛值总是低于 2 D 整理织物的释放甲醛值〔6〕。

甲醚化 2 D 通常表示为：



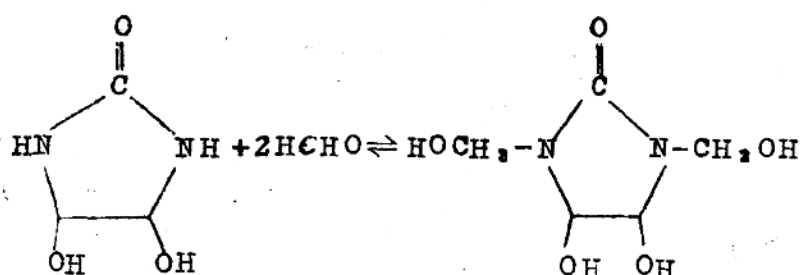
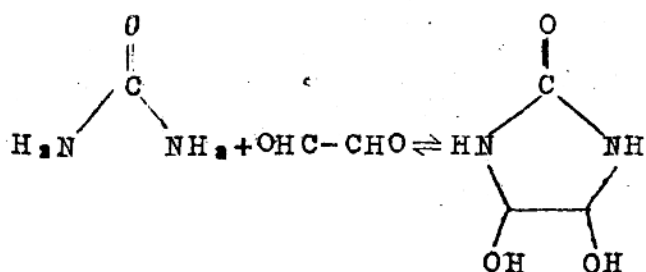
我们知道 2 D 分子中的四个羟基都能与醇发生醚化反应。又能与纤维素发生交联反应，但不同的位置反应活性不同侧基上的羟基的反应活性较高〔7〕。所以，醚化情况的不同将影响整理剂整理后织物的性能。但是，到目前为止，还没有见到这方面的研究报道。我们研究的主要内容即为醚化状况对整理后织物性能的影响，并从理论上进行一定的解释。

(二) 醚化 2 D 的制备原理及文献综述

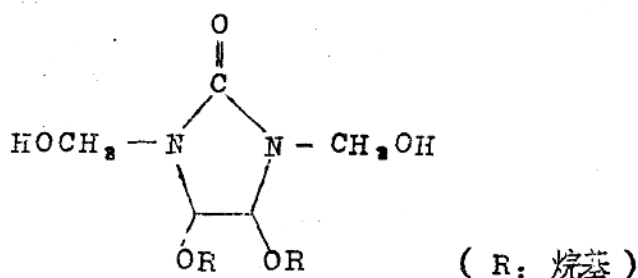
1. 2 D 的制备

2 D 可以由尿素与甲醛反应得到二羟甲基脲，再在碱性条件下与乙二醛作用而得到〔8〕；也可由尿素、乙二醛、甲醛混合在一起，首先在弱酸性条件下反应一定时间，然后在强酸性条件下反应，最后调整溶液至中性，得到 2 D〔9, 10〕。用这两种方法所得的产物，前者转化率很低，后者副产物较多〔11〕。J. Y. Johnson 用尿素与乙二醛在酸性条件下反应得到二羟基乙烯脲

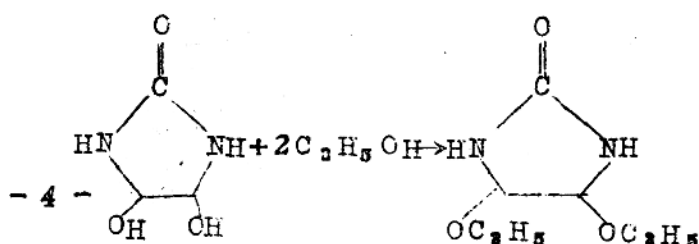
(DHEU)，再与甲醛在碱性条件下反应，不论中间体DHEU是否提纯，均能得到高纯度的2D〔11，12〕。反应过程如下：

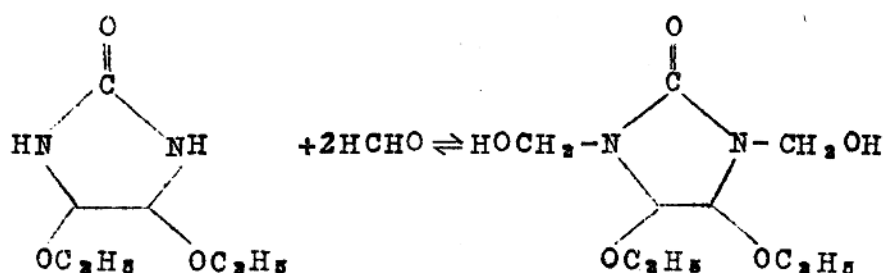


2, 4, 5-醚化2D的合成：该交联剂分子结构为：



1962年，Hedeosaki等人通过下面的反应过程得到 χ ，3-二羟甲基-4, 5-二乙氧基乙烯脲，官能团分析结果：羟甲基结合甲醛12.0%（理论值12.8%）〔13〕





3 混合醚化 2D 的合成

混合醚化 2D 即醚化在侧基和环上都可能发生，它是通过将 2D 水溶液真空浓缩，而后在强酸性条件下与醇反应得到的〔14，15〕。

二、实验：

(一) 树脂的合成：

1 2D 的合成

(1) DHEU 的合成

取等摩尔量的尿素与乙二醛在室温下混合搅拌至溶解，在 $\text{pH} = 3.8 \sim 4.4$ ， $45 \sim 55^\circ\text{C}$ ，反应了 3~4 小时。然后调节溶液至中性，于 $40 \sim 45^\circ\text{C}$ 下减压蒸馏至溶液中出现结晶，再在 $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 放置使其充分结晶，所得晶体在 $45 \sim 50^\circ\text{C}$ 真空干燥。用熔点管测其熔点为 $133 \sim 134.5^\circ\text{C}$ ，文献值为 $133 \sim 135^\circ\text{C}$ 〔16〕。用克达尔法测得含氮量为 23.62%，理论值为 23.73%。从熔点和含氮量测试结果可以断定所得物质是 DHEU。为了进一步证实，又对该晶体进行了 NMR 分析，用 D_2O 作溶剂，分子中氮原子和氧原子上的氢被重氢所取代，只剩下环中碳原子上的氢原子，图 2 是它的 NMR 谱图。

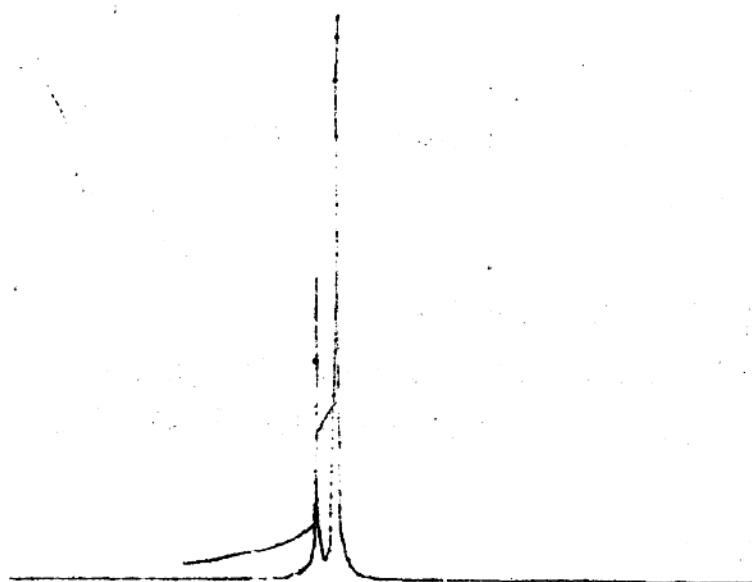


图 2

从图中可以看出，只有两个共振峰， $\delta = 4.62$ 的峰是重氢交换后水分子中的质子共振峰。除此之外，便只有 $\delta = 4.85$ 处的质子共振峰，若将该谱图与4,5-二氧杂乙烯脲的NMR谱图（图3）相比较，可以得知，该峰即为环中碳原子上质子的共振峰。因此，可以肯定，上述反应所得晶体是DHEU。

(2) DHEU的羟甲基化

称取一定量的DHEU，加入摩尔数为DHEU二倍的甲醛水溶液，在 $\text{pH} = 7 \sim 8$ ，温度： $45 \sim 50^\circ\text{C}$ ，反应约3小时。冷却至室温，调节 pH 至7.0，得到含固量为56.3%的树脂水溶液。加入一定量的水配成40%水溶液。记为R-1。

2 4,5-醚化2D的合成

(1) 4,5-二乙氧基乙烯脒的合成, 取 118 g DHED 与 460 g 无水乙醇混合后, 在 $\text{pH} = 1 \sim 2.3$, $50 \sim 60^\circ\text{C}$, 反应 1 小时后, 冷却至室温, 用碱调至中性, 过滤沉淀的盐, 滤液在 $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 放置即可得到针状晶体。将所得晶体干燥后, 用无水乙醇进行重结晶。该晶体在 $157 \sim 160^\circ\text{C}$ 熔化。文献值 $159 \sim 160^\circ\text{C}$ [13] 二者比较符合, 只是实测值熔程较长。为准确判断该晶体是否为纯的 4,5-二乙氧基乙烯脒, 作其 NMR 谱图, (用 D_2O 作溶剂)。如图 3。

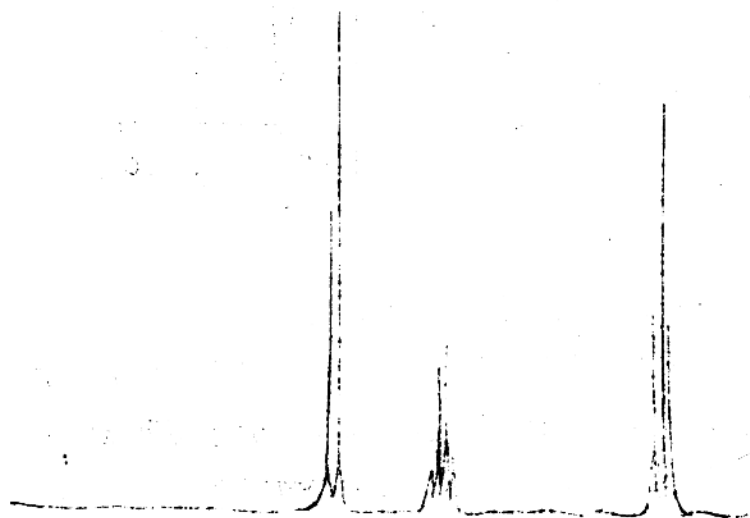
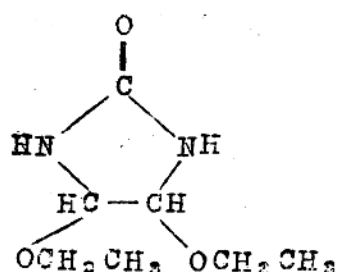


图 3

从谱图中可以看出, 活泼氢原子被置换后, 只存在 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}-$ 的质子共振峰, 各基团的质子共振峰积分高度比值正好与



分子中 $-\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2-$ ， $\text{HC} \equiv$ 的质子数

的比值相等，可以肯定，该晶体确为 4,5-二乙氧基乙烯脒

化学位移	1.08	3.52	4.76
积分高度(格)	36	25	12
积分高度比值	3	2	1
基团	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-$	$\text{HC} \equiv$

(2) 4,5-二乙氧基乙烯脒的羟甲基化

选择 4,5-二乙氧基乙烯脒与甲醛摩尔比为 1:2，于 pH: 9~10，40~45°C，反应 3 小时，然后冷却至室温中和，加入一定量的水配成 40% 水溶液，记为 R-3。

3. 混合醚化 ZD 的合成

将 R-1 水溶液低温浓缩，加入一定量的无水乙醇，在 pH = 1.4~1.6，38~40°C，反应一定时间后，冷却至室温，中和，蒸去剩余的乙醇，配成 40% 水溶液，记为 R-5。

(二) 树脂溶液的分析

测定各树脂水溶液中的游离甲醛 [16]，并将各树脂溶液样

品在 $50 \sim 55^{\circ}\text{C}$ 真空干燥, 用涂膜法作 IR 谱图, 对 Fixapret C Co C 与混合醚化 2 D 进行了 NMR 分析。

(三) 树脂整理

织物: 33×33 纯棉平布、经烧毛、煮练、漂白、丝光前处理, 整理前用 2 g/l 醋酸洗涤, 再经水洗, 以降低织物本身的碱性。

处方:

树脂 (g/l) (固体含量):	醚化 2 D	59 g/l
	(2 D	45 g/l)
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g/l):	14	
柠檬酸 (g/l):	0.7	
JFC (g/l):	1	

工艺流程:

二浸二轧 (轧液率 70%) $\rightarrow$ 预烘 (100°C 1'30") $\rightarrow$ 焙烘 (170°C 1') $\rightarrow$ 皂洗 $\rightarrow$ 热水洗二次 $\rightarrow$ 冷水洗 $\rightarrow$ 晾干。

(四) 整理后织物性能测试

断裂强度: 按照 GB 3923-28, 测试结果以单纱强力表示,

[17]

撕破强度: GB 3919-83 梯形法 [18]

折皱回复角: GB 3819-83 [19]

耐氯性: AATCC 92-180 [20]

释放甲醛值: GB 2912-82 A 法 [21]

织物上含氮量: Kjeldahl 法 [22]

三、结果和讨论

(一) 各树脂的红外谱图分析及结构分析

图4是R-1的红外谱图。国内也曾有人作过各种商品2-D的IR谱图，并且进行了分析，认为是2-D的谱图，如图5〔23〕。图4与图5相比较，可以发现它们基本上是相同的，说明它们的分子结构可能相同。从制备过程考虑，J. Y. Johnson等人用相同的反应条件得到的2-D水溶液，经过分离、干燥，得到2-D晶体。元素分析结果：C = 33.62%，H = 5.93%，N = 15.96%（理论值C = 33.71%，H = 5.618%，N = 15.73%），熔点：86℃〔12〕，在本实验中，尽管没有进行它的分离，但由于反应条件相同，再结合IR分析，可以推测R-1主要组分是2-D。

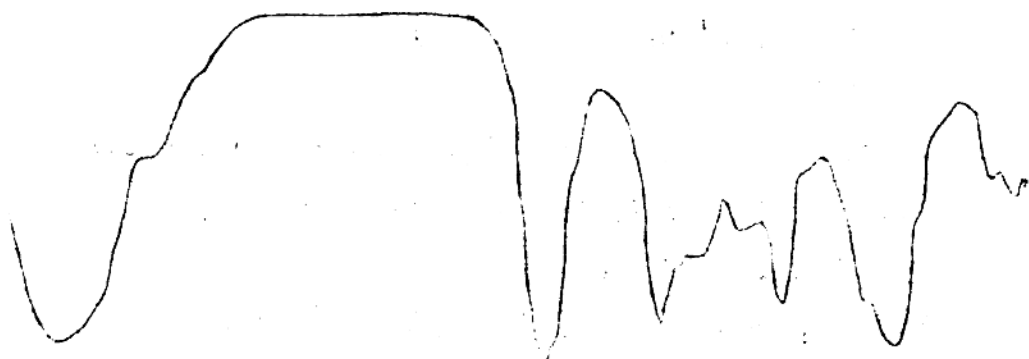


图 4

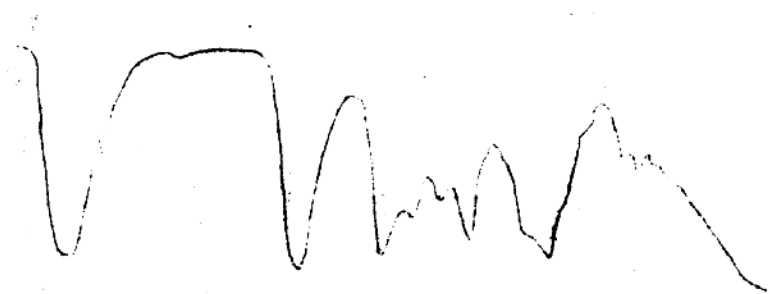


图 5 (a) 二羟甲基二羟基乙烯脲 (联邦德国 C P N)

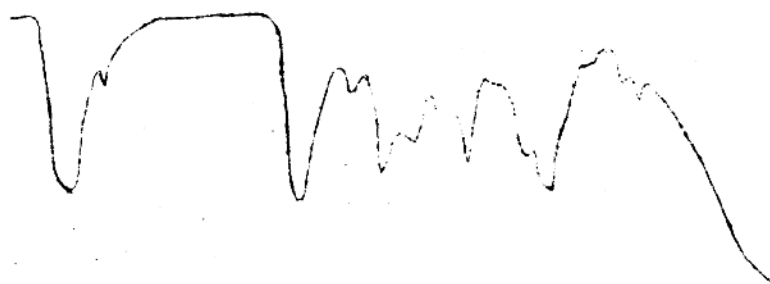


图 5 (b) 二羟甲基二羟基乙烯脲 (日本 C P N)

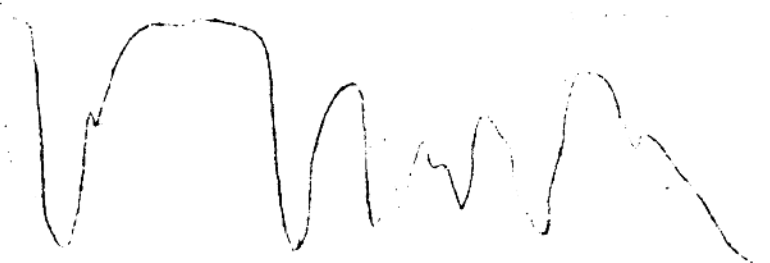
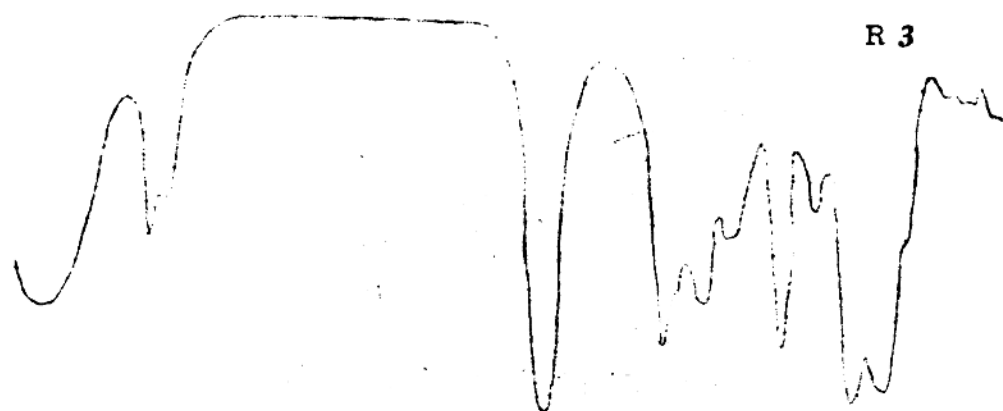
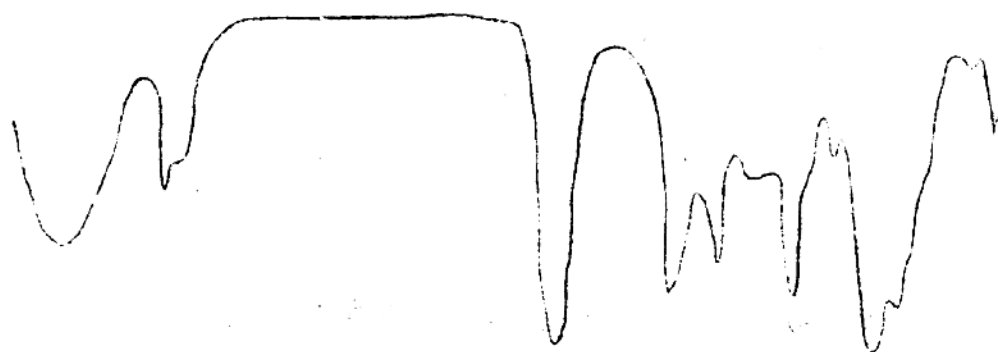


图 5 (c) 二羟甲基二羟基乙烯脲 (国产 C P N)



R - 5



R - 6

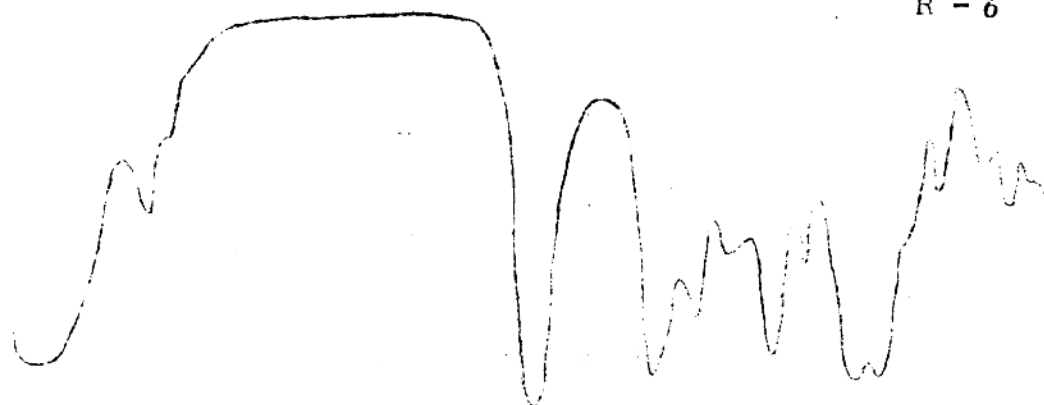


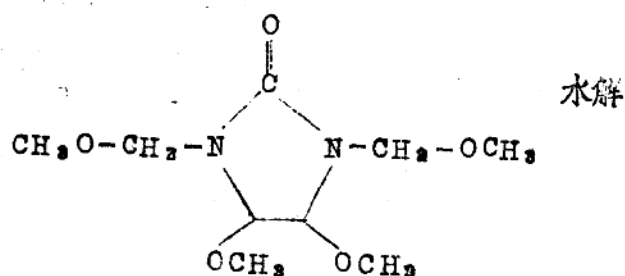
图6是R-3、R-5和*Flaxapret* Coe的IR谱图。可以看出，与2D的IR谱图相比，增加了在 $2993 \sim 2962 \text{ cm}^{-1}$ ， $1385 \sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ ， $1075 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰，这三个吸收峰分别是 $-\text{CH}_3$ 中的C-H伸展振动、变形振动和C-O-C的伸展振动吸收峰〔22〕。同时，酰胺的三个特征吸收峰（ $1700 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ ， $1470 \sim 1490 \text{ cm}^{-1}$ ， $1230 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ ）发生相应地移动，除此之外，有其它的变化，说明它们与2D相比，在母体结构上没有发生很大的变化，只是或多或少地发生了官能团的变化，也就是羟基的醚化。

R-3是由4,5-^乙二氧基乙烯脲与甲醛在碱性条件下反应得到的。在该条件下，醚键是很稳定的，不会发生分解，甲醛溶液中存在的甲醇也不能与^甲羟基发生反应，因此，R-3肯定是4,5-二乙氧基咪唑啉酮的^甲羟基衍生物氮原子数与乙氧基数的比值为1:1。

比较R-3和R-5的IR谱图，可以看出， $1075 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度R-5显然大于R-3，说明R-5中的乙氧基数多于R-3，又因在 3400 cm^{-1} 处仍有吸收峰，表明仍存在 $-\text{OH}$ 或 $-\text{NH}$ ，因此可以粗略地作出推测R-5中氮与乙氧基数的比值介于1:1~1:2之间。

S. L. Vail研究了2D分子中侧链与环上羟基的反应活性。

他用核磁共振仪观察了



和用异丙醇取代的反应过程中环上与侧基上 $-OCH_3$ 的变化情况。结果发现，在水解过程中，这两个 $-OCH_3$ 的质子共振峰以相同速率降低，而在与异丙醇的反应中，反应的起始阶段，侧基上 $-OCH_3$ 浓度降低速率比环上 $-OCH_3$ 的大。通过分析，侧基与环上 $-OCH_3$ 的异丙基化速率常数之比近似 3:1 [7, 23]。说明当亲核试剂为甲醇和水这样的小分子时，2-D 分子中四个位置的羟基或甲氧基的反应活性相等；当亲核性试剂分子较大时，与环上基团的反应性降低。其原因可能是由于立体障碍的存在。我们选用乙醇作亲核试剂，分子大小介于甲醇和异丙醇之间。醚化反应的位置不易确定，侧基上的醚化程度可能比环上的稍高一些。

(二) 整理后织物的性能测试结果及讨论:

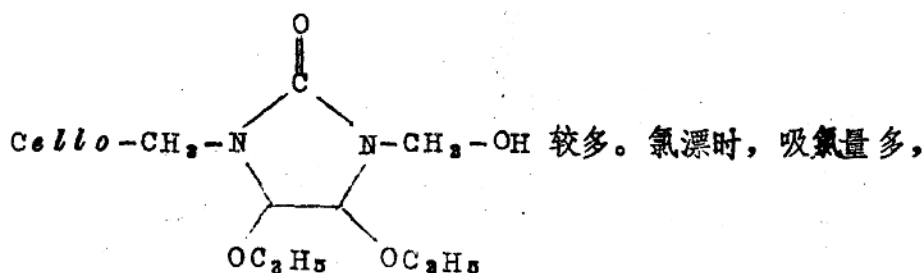
项目 数据 指 据	单纱断裂 强力(N)	撕破强度 (N)	经纬回复角 (经+纬, 缓弹)	鼠损(%)	释放甲醛 (PPm)
R-1	0.106	0.80	249	62.4	295
R-3	0.133	0.92	220	77.5	137
R-5	0.120	0.92	224	11.4	32.9
Fixaprot Co c	0.134	1.0	241	6.21	17.4
空 白	0.271	2.3	154	2.4	

从表 II 中可以看出，整理后织物弹性提高，强度下降。这是因为交联剂与纤维素之间形成了共价交联，使得大分子链之间发生相对位移后的回复能力增强，提高了织物的弹性。我们知道棉纤维的断裂是由于纤维素大分子主链的断裂。当纤维素大分子之间形成交联之后，纤维受到外力作用时分配外应力的能力下降，造成应力集中，从而使大分子链容易断裂，引起织物的断裂强度下降。又由于纱线之间的摩擦阻力增大，纤维强力和断裂延伸度的下降，导致织物撕破强度的降低。交联剂与纤维素大分子形成的交联键越多，弹性提高得越多，强力下降也越多。在这几种树脂中，醚化 2 D 整理后的织物的强力均比 2 D 高，但弹性却较低，尤其是 4 5-醚化 2 D 整理的织物更为显著。这可能是由于醚化 2 D 反应活性降低的原因。为了证实我们的推测，测定了织物整理并且水洗后的含氮量，测试结果如下：

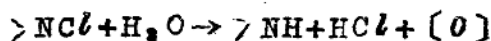
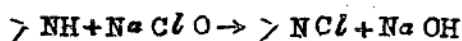
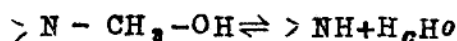
树脂	R - 1	R - 3
含氮量 (%)	0.586	0.477

由于在树脂工作液中，二者的摩尔浓度基本相等，织物上含氮量的多少反映了交联剂与纤维素的反应性能的高低。反应性能越高，交联剂与纤维素反应形成的交联越多，织物上的含氮量也越高。因此，R - 3 与纤维素的反应性能比 R - 1 低，即 DMOHEU 中，环上羟基的乙醚化使交联剂的反应活性降低。

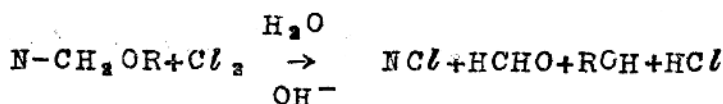
R - 3 与 R - 1 相比，氮损升高，这可能是由下面两种原因引起的。一种是 4 5-醚化 2 D 与纤维素的交联反应活性降低，相对于 2 D 与纤维素的交联反应单端未交联的 N-羟甲基较多，即



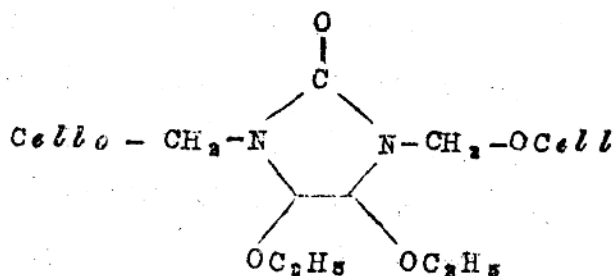
引起氯损提高〔24〕，其反应过程如下：



(释放出的盐酸引起纤维素的降解)。另一种原因是由于氯原子与烷氧甲基发生直接交换反应〔2〕：



交换反应的速率与氮原子上的电子云密度有关，电子云密度越高，交换反应速率越高。4,5-醚化 2-D 与纤维素交联形成的结构为：



与 2-D 形成的交联相比较，乙基具有供电子性，使得

