

全国印染后整理学术讨

论会 论文—031

题目 涤纶长丝仿绸织物减量率快速测定法

亦 李

四川省纺织工业研究所

一九八七年十一月

涤纶长丝仿绸织物减量率快速测定法

四川省纺织工业研究所 江亦李

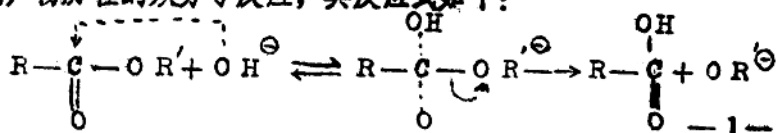
摘 要

监控测定减量率是涤纶织物碱减量仿绸工艺中的一个急待解决的难题。本文以一种惰性物质为标志物,同时测定浴中碱的浓度和体积,从而测算出即时减量率。经试验、测试的相对误差在5%以内,是以满足工业生产的要求。为利用现有设备生产仿绸织物提供了可靠的监测手段。

一、引言

涤纶纤维在碱性条件下水解时,位于纤维表面的聚酯分子长链断裂,溶入碱性溶液之中,使得纤维的纤度变细,手感变软和滑爽,光泽柔和化,具有类似真丝绸的风格,根据这一特性,发展起来了涤纶长丝织物碱减量仿绸技术。

从反应机理来看,涤纶大分子链的水解与酯的皂化相类似,都是在羧基碳原子上进行的亲核加成—消除反应。这是一个经历了四面体中间产物历程的双分子反应,其反应式如下:



这个反应是化学计量的，两摩 NaOH (80.02克) 可水解1摩聚酯基本链节，若以普通涤纶，即聚对苯二甲²⁾的乙二酯计，约192克。

动力学研究表明这是动力学³⁾零级反应。既然是双分子反应，理应是二级的，只因酯键和碱都是大量存在的，因而表现为动力学零级，即反应进行度与时间呈直线关系。

据研究³⁾，涤纶薄膜的水解活化能为16.7千卡/摩，根据⁴⁾阿伦尼乌斯公式，知道温度对水解反应速率有较大的影响。

只用碱进行水解，涤纶的水解速率很慢，必须用较高浓度的烧碱，在较剧烈的条件下进行，所需的时间也较长，通常加入阳离子表面活性剂⁵⁾作为促进剂以加速反应。据野村认为，促进剂主要起到相转移催化的作用。

一般认为，减重率需要达到20%左右方能表现出明显的⁶⁾丝绸风格。然而此时织物的断裂强力，尤其是经向强力下降甚多，有时可达50%以上。控制稍有不慎，常使整批织物脆损。因此，如何准确、稳定的控制碱减重率，成为生产好该产品的关键问题。

根据生产实践，对影响减重率的参数归纳如下：

- 1、碱的浓度。
- 2、涤纶丝的规格，加工方法，厂家，批号及织物的密度和组织。
- 3、减重促进剂的种类和用量。
- 4、减重浴的浴比。
- 5、织物所经过的前处理条件。
- 6、反应的温度。
- 7、减重所经历的时间。

尤以第2条，因为工厂所用的丝厂家，批号，加工方式不同，对碱的

10
感度不同，而常常又混在同一批织物之中，因而使减量率大量变化。第一条减量对温度极为敏感的原故，要想依靠控制以上所有的参数以保证得到稳定的，有再现性的减量率，在生产条件下是极难办到的。

因此，当前市场上的仿绸产品，除了用冷轧堆，连续轧碱汽蒸，以及高温高压设备使碱完全耗尽以外，以常温常压，间歇式生产如足炼方式的产品，往往降低减量率，通常只有16%左右，以保证产品有适当的强力。然而，这样的产品的丝绸感却相当的差。

为了监控减量率，有的采用挂布片，到一定时间取下，洗净、烘干称重；有的采用碱液滴定法，据我们的实践来看，这种方法的误差太大，对生产失去指导意义。为解决此一问题，我们研究出一种快速准确测定减量率的方法，可使相对误差控制在5%以内。

三 减量快速测定法。

控制减量率至今尚是碱减量仿绸的关键问题。为测定减量率除滴定处理浴碱浓度外，尚有用电导法，或紫外分光光度法测定处理浴碱度变化的方法。但这些方法只有在处理浴体积不变的前提下，才有应用价值。而在生产过程中，由于加热，使部份溶液蒸发，或者因为使用直接蒸汽，冷凝水凝缩，处理浴的体积会发生变化。根据我们的经验，体积变化可达15%以上，使滴定产生很大的误差。尽管各厂的设备都有液位标尺，但都很粗略，没有什么用处。

我们设想若在处理浴中加入一种不与碱和织物作用，对织物也没有亲和力的情性物质，则该情性物质的浓度应与处理浴的体积成反比。如能同时测定碱和该物质的浓度，即可得到处理浴浓度和体积的信息，从而算出碱消耗量。这样的话，问题即可获得解决。

这种情性物质应该是廉价的，对织物没有不良作用，对环境无污

定。滴定起来应该快速、准确。操作方便。阳离子组中，以钙至 EDTA 络合滴定，则 Ca^{2+} 在 pH 14 时的 $\lg K_{\text{CaY}} = 9.7$ 。很适宜于如象减量浴这样的高碱浓条件下进行滴定。如果以钙试剂为指示剂，终点也容易判读。

但印染设备中难免有水垢，在微量浴， Ca^{2+} 的含量可能发生增减而带来误差，故不宜采用。

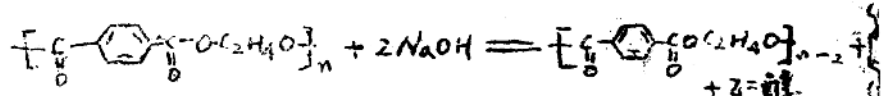
阴离子组中，能直接滴定，操作又快速、方便的以 Cl^- 最适宜。故我们用食盐作标志物。即使自来水含 Cl^- ，只要注水时不中途加水，则整个处理过程中浴、 NaCl 量可视为不变。

(一) 分析方法的确定：

本法采用吸取处理液，测定碱液后，用沉淀滴定法测定氯离子。

1. 碱浓度的测定

聚酯水解反应式为：



由配液及水解产物可知，浴中存在有 NaOH ，对苯二甲酸钠，阳离子表面活性剂，乙二醇，氯化钠等等物质。为了不引入 Cl^- 离子，滴定标准酸液采用 H_2SO_4 ，促进剂虽与 H_2SO_4 反应，但数量少，可不予考虑，现需考虑 H_2SO_4 对苯二甲酸钠的作用，这是多元弱酸的盐，滴定至第一终点时的 pH 值可按 $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{PK}_1 + \text{PK}_2)$ 来计算。

对苯二甲酸钠 $\text{PK}_1 = 3.54$ ， $\text{PK}_2 = 4.46$ ，故第一终点的 pH 值为 4.0。考虑到酚酞由红色变为无色时的 pH 值的为 8，故以酚酞作指示剂时，对苯二甲酸钠的量不至于对滴定结果有多大影响。

2. Cl^- 的测定

在进行多次小试比较摩尔法与佛尔哈德法以后，我们选用摩尔法，因为滴定碱液至酚酞无色时的PH值正适合该法条件，其终点又被明显且无硝基苯的不愉快的气味。

因为浴中存在季铵盐型促进剂，对终点的判读有很大的干扰，一度为避免干扰，曾采用腈纶匀染剂CN作促进剂。但因其作用速度过快作用不匀，强力损失大，又改用干扰作用很弱的1227表面活性剂。为屏蔽干扰，运用阴、阳离子表面活性剂会复合的原理，用1/250N+二烷基硫酸钠溶液作屏蔽剂，并适当增大 AgNO_3 标准液的浓度，取得了满意的效果。

(一) 分析方法：

1. 标准溶液及指示剂和屏蔽液

- (1) 0.1N H_2SO_4 标准溶液，按定当量配制。
- (2) 0.02N AgNO_3 标准溶液，不必标定。
- (3) 0.5% 酚酞指示剂。
- (4) 5% K_2CrO_4 指示剂。
- (5) 1/250N+二烷基硫酸钠屏蔽液。

2. 操作法：

准确吸取5.0ml处理溶液，加入蒸馏水50ml和酚酞指示剂二滴，以0.1N H_2SO_4 标准溶液滴定至酚酞无色，计算碱浓度。然后再加入200.0+二烷基硫酸钠溶液，轻轻振荡，使表面活性剂复合，再加入1ml（约20滴） K_2CrO_4 指示剂用硝酸银滴至呈砖红色，据此计算处理浴流量，如果工艺用水等条件较差，终点不明显，可将 AgNO_3 浓度增大至0.05N，务求能准确判断终点。

(二) 减量率的计算：

1. 小样试验:

由于小样试验液量较小(一般 500 ml), 吸取的试样液中所含的碱量不能忽略不计, 故减量率按下式计算:

$$\text{耗碱量 } G = G_0 - \frac{C_n V_n}{1000} \cdot \frac{A_0}{A_n} - \sum_{i=0}^{n-1} \frac{\delta N S_i}{1000}$$

$$\text{减量率 } E\% = \frac{G \cdot 192}{E_0 \cdot W_0} \times 100$$

式中: G_0 为加入浴内烧碱总固碱重量(克)。

Q : 第 n 次测定时水解涤纶所耗碱重(克)。

V : 初始液量(ml)。

A_0 : 初始浴 $AgNO_3$ 消耗 ml 数。

A_n : 第 n 次测定时 $AgNO_3$ 消耗 ml 数。

S_i : 第 i 次滴定时 H_2SO_4 消耗 ml 数。

C_n : 第 n 次测定时浴中碱浓度(克/升)。

N : H_2SO_4 标准溶液当量浓度。

W_0 : 坯布重量(克)。

2. 大样试验:

(1) 外温浴总碱量计算:

根据坯布重量及浴液浓度确定浴比, 大浴比设备如吊炼, 绳染机, 液碱浓度为 5 g/l, 小浴比设备如染缸按 10~15 g/l 碱浓度计算出应投总碱量, 并修正为整位。将液体液碱准确测定, 按

$$G_Y = \frac{G}{C_L} \text{ 公式算出液碱重量, 准确称量。}$$

式中: G_Y : 液碱重量

G_0 : 应投总碱重量。

C_L : 液碱浓度。

(2) 处理浴总体积计算。

按所需碱重及 1227 1g/e 及 NaCl 1g/e 用量配好处理浴后，
取样称碱浓及氯根浓度，并反算出处理浴总体积。

$$V = \frac{G}{C} = \frac{C_0}{8NS_0}$$

(3) 即时减量率的计算：

$$K = \frac{192 NV_0 (S_0 - S_n \frac{A_0}{A_n})}{10 \cdot W_0}$$

三 结果与讨论：

小样试验以滴定法和对减量前后织物重量称重算出的减量率列表
对比如表 1。

表 1： 滴定与实测减量率对比表

试样	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
坯布重 (克)	8.10	8.75	8.90	11.35	10.05	10.85	11.20	11.40	4.62	5.21
处理温度 (°C)	96	96	96	96	92	92	96	96	98	90
促进剂 品 种	CN	CN	CN	CN	CN	CN	CN	CN	1227	1227
滴定测算 减量率(%)	37.0	35.9	39.3	27.8	34.2	21.7	20.6	14.9	24.5	12.8
称重实测 减量率(%)	37.2	35.6	37.7	26.9	33.5	23.1	21.1	15.3	24.0	13.4
相对误差 (%)	-0.5	0.8	4.1	3.2	2.0	-6.5	-2.4	-2.7	2.1	-4.5

在 NaOH 浓度为 5g/l，减量促进剂浓度为 1g/l 的条件下，浴比在 40~50:1 之间，不严格控制，温度采用普通六孔水浴锅自然温度，也未严格控制。开口处理，随机取样测定。

在此条件下，布重由 4.62 克到 11.35 克，差异两倍多，温度差异 8℃，减量率自 13.4% 变化到 37.7%，相对误差除一例外，均在 5% 以下。考虑到小样试验液量较小，吸取试样若不止一次，引入的误差将较大，故以上的结果可判定相对误差在 5% 以内，第 6 例误差较大，是由于偶然因素引起的。

我们曾用 75d 窄幅平纹绸 (48g/m²)，与 150d 宽幅低弹缎在 Q113 染机及常温溢流染机上作过试验。经滴定检测，Q113 染机用直接蒸汽时，液量溢出可达 10~15%，用常温溢流染机，使用间接蒸汽，液量损失达 20~28%。以致于减量接近结束时，浴内碱液浓度高于初始浓度。因此，若不采用双滴定方法，仅仅测浴中碱液浓度来折算减量率，或者误差过大，失去指导意义，或者根本无法算减量率。

现将上机试验滴定测得减量率与用称重法测得的减量率和预期值对比如表 2。

表 2:

上机试验，用滴定法测算的减量率与用称重法测得减量率对比表。

批 号	1	2	3	4
日期	1984.11	1984.11	1986.10	1986.10
坯布品种	75d (48g/m) 窄幅平纹绸	75d (48g/m ²) 窄幅平纹绸	150d 宽幅低弹级	75d (48g/m ²) 窄幅平纹绸
坯布重量(kg)	24.3	21.62	78.1	22.7
液碱浓度(g/e)	393.5	393.5	385.7	385.7
液碱比重	1.36	1.36	1.82	1.82
液碱用量(kg)	20.5	21.0	40.0	35.0
减量促进剂	CN	CN	1227	1227
促进剂浓度(g/e)	1	1	0.75	0.5
处理时间(h)	2	1 1/2	2 1/2	3
液量最终变化率(%)	+11.0	+14.9	-25.1	-23.0
预期减量率(%)	20.0	20.0	15.0	20.0
测算减量率(%)	18.5	20.0	15.8	20.1
称重实测减量率(%)	18.9	20.4	15.1	20.9
实测与预期误差(%)	-5.5	-2.0	0.7	-4.5
实测与滴定误差(%)	-2.2	-2.0	1.3	-4.0
使用设备	Q 113	Q 113	常 温 溢流染机	常 温 溢流染机

从实验结果看来,误差也在5%以内。由于设备条件限制,未能用吊炼设备进行试验,但历时两年在相隔700公里。环境、生产管理、技术水平大不相同的两个厂试验,获得相同效果,是以证实本方法的可靠性。采用绳状设备,折绉处织物易于破损,尤以Q 113染机特别严重。此仅为证实测试方法,并非认为以此设备可以进行生产。若无专用设备,自以吊炼为宜。

本方法以一个不太熟练的滴定者配备一只可能程序计算器,在2分钟种内可完成一次滴定和计算工作,可以及时监控减量率的变化。相对误差在5%以内,在大规模生产中已足够令人满意。而且不需专用设备和仪器,一般化验人员稍加训练即可掌握测试方法,又可用常流印染设备进行加工。因此,尚有一定意义。

染论长丝织物的减量问题已成老生常谈,内容以为人所熟悉,原理也十分简单,但要真正作好还不太容易。原因即在于如何监控减量率问题。本文提出一种方法,作为引玉之砖,以探讨由一种设想到实用化之间如何过渡的问题,尚望前辈专家,海内同仁,不吝指正为幸。

参 考 文 献

11. J.-March 著: 陶慎喜译“高等有机化学”上册, 270页, 人民教育版, 1982年。
12. Т.Е. ПЫЛАКОВА, “Биосокромол, Соединение”. Т. XVII (7) 1550 (1975)
13. Т.Е. ПЫЛАКОВА, *ibid*, Т. XIV, (2) 449 (1972)
14. A. De Marie; *Am. Dyestuff Rept.* 33(10) 80 (1979)
15. 野村: 染色工业 29(4), 190 (1981)
16. 上海印染研究所情报室“印染译丛”1987年(1)期, 61 65 67, 71
17. Sudhir Dugal et al; *Melliand Textilber* 63, (2) 164 (1982)