

1977年中国纺织学会
整理学术讨论会。
论文编号

无甲醛树脂在涤棉织物上的应用探索

上海新亚内衣厂 张建成

内容摘要

本文介绍我厂采用杭州市轻工研究所研制的乙二醛环状缩系无甲醛树脂应用于涤棉织物的后整理上。经整理后的织物弹性提高，手感丰满，各项主要性能均不低于20.M20树脂整理的织物。整理成本却略低于20.M20树脂。纱车间及成品上没有游离甲醛的刺激味。同时本文对树脂反应机理作了初步探讨，得出：

该无甲醛树脂是一种具有应用价值，值得广泛推广的树脂。

一. 前言:

近年来, 对树脂整理产品上的游离甲醛问题, 已引起人们的重视, 甲醛被列入对人体刺激性较强的化学药品之一. 经过多年努力, 85年在环氧氯丙烷树脂树脂鉴定的基础上, 杭州石化研究所进一步研制了乙二醛环状原浆树脂. 该树脂价廉, 用量少, 不足之处在于原料中含有胺类, 因而在生产过程中会产生胺的臭味, 如何消除这类臭味, 是加一些添加剂或是采用其它方式, 有待继续探索.

二. 应用情况:

1. 试验:

(1) 原材料:

试验织物: 各种涤棉织物

整理剂: 乙二醛环状原浆树脂 (杭州石化研究所合成)
DMOMEU 树脂, M20树脂 (本厂生产)

催化劑: Mgcl₂ · 6H₂O (工业用)

柔软剂: MA-700 (上海染化厂生产)

增白剂: VBA (上海助剂厂生产)

2. 乙二醛环状原浆树脂的一般性状:

白色偏黄的乳状液, PH值约 5.4~5.6, 含固量 18~20%, 被推荐参照 520, M20 树脂相同的工艺条件. 能与氯化钙, 柔软剂 MA-700 等

混合

3. 試驗方案设计

原料 \ 工艺处方	A	B	C
20树脂	4~6%		
M20树脂		4~6%	
无甲醛树脂			0.5~2%
氯化铁	40%	40%	40%
柔软剂 MA-700	0%	2%	2%
渗透剂 JFC	0.05%	0.05%	0.05%
增塑剂 VBA		0.15%	0.15%

4. 工艺流程

a. 浸乳树脂 (一浸乳) ——— 焙烘 (100~110°C) ——— 烘烘 (150~155°C/2~30")

b. 浸乳树脂 (一浸乳) ——— 焙烘 (100~110°C) ——— 快速烘烘 (185°C/10~20")

5. 試驗結果

表一 小样試驗結果

試驗項目 树脂用量	弹性 (度) 差 差	强力 (磅) 挂 挂	氣 浸 (磅)	浸 佳 (磅)
20	202.6, 230.4	70 x 30 ³	5.3	4~5
20 4%	260.6 x 272.0	58 x 25	1.2	1~2
M20 4%	248.8, 280.2	58.1 x 38	1.8	4~5
无甲醛 2%	209.4 x 263	61 x 37.7	1.1	3~4
* 无甲醛 2%	238 x 272.6	62 x 37.3	1.6	3

*: 为快速烘烘, 其它均为 a 型

6 简单分析:

1. 样试验采用正交试验, 与常规地比较, 通过 9 次不同条件比较, 获得表一结果, 从中得出, 正常选择种肥整理的产品, 在同等条件下, 全相同的情况下, 无甲醛和脂的用量是 20, MDO 和脂用量减少一半, 如要增加则达到国家标准, 在甲醛和脂用量相同的情况下, 选择快速燃烧, 效果显著, 多次试验, 性能相似, 不再重复举例, 由此进行大样试验, 并对不同品种逐一比较。

2. 大样试验:

在大样试验的基础上, 又进行了八次大样试验, 在不同品种, 相同条件下进行比较, 并对整理后的红粉随机取样, 其结果见表二、表三、表四。

表二: 在线化选择种肥整理的比较

红粉规格: 45 45 45 960g

测试项目 红粉用量	弹性 (倍)	强力 (kg)	引长 (cm)	缩率 (%)
	宽 × 厚	宽 × 厚	宽 × 厚	宽 × 厚
20 和脂 0.7	25.2 × 27.4	50.7 × 49.3	17.7 × 23.8	0.4 × 0.4
无甲醛和脂 1.72	25.1 × 25.0	50.3 × 50.5	17.3 × 22.5	0.4 × 0.3

表三: 在线化选择种肥整理的比较

红粉规格: 47 45 45 1000g

测试项目 红粉用量	弹性 (倍)	强力 (kg)	引长 (cm)	缩率 (%)
	宽 × 厚	宽 × 厚	宽 × 厚	宽 × 厚
整理前	216.8 × 248.6	57 × 43.7	14.3 × 19.5	1.0 × 0.4
20 和脂 0.7	260.2 × 273.4	62.3 × 49.5	16.7 × 24.3	0.6 × 0.5
无甲醛和脂 1.72	246.4 × 279.4	56.3 × 43.8	15 × 22	0.4 × 0.2

表1: 在法国家标准产品上的比较

测试项目	材料规格	弹性(%)	强力(MPa)	伸长(mm)	伸长率(%)	伸长率(%)	伸长率(%)	伸长率(%)	伸长率(%)	伸长率(%)
空白	48" 45" 100" 25" 25"	25.5	6.3	17.7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
M20 1%		25.5	6.3	17.7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
276 2%		26.5	6.3	17.7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
M20 1%	48" 45" 100" 25" 25"	26.5	6.3	17.7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
276 2%		26.5	6.3	17.7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

注:

1. 吨条: 2. 慢=乳 —— 干燥(100-110%) —— 干燥(1.5-1.55%/130)
- 由于本设备因素, 无法快速干燥, 故仍采用常规干燥。
2. 强力、弹性、伸长率均按国家标准。
3. 热缩、纵向缝制强力按新龙厂新产品标准。
4. 抗拉试验 (Du Pont * Test 4") 是由美国 AATCC 推荐的快速检测
- 抗拉试验程序的染色指示剂, 由美国 Du Pont 公司生产, 分 A、B、C 三级
- A 级: 红棕色, 表示合格
- B 级: 浅黄棕色, 表示合格
- C 级: 绿色, 表示合格
5. 氯损: (Loss of Chlorine Retention) 指由于吸氯而引起
- 的强力损失, 按美国 M.J. 柯布公司 Meth Tethd 9" 测定。
6. 浸焦: (Scotch Test) 按美国 M.J. 柯布公司 Method 10" 并
- 使用 AATCC Scotch Tester 测定和评级, 该标准分 5 级, 1 级
- 最差, 5 级最好

三、大样试验结果分析

1. 反粘性

根据表二、表三、表四的结果分析，从元甲酯树脂、20树脂和M20树脂的对比试验中看出，元甲酯树脂整理的织物，无论在弹性、强力、伸长率等方面均达到了20树脂和M20树脂整理织物的水平。整理后的织物手感柔软，滑爽且具有良好的耐洗性和尺寸稳定性。

2. 耐酸性

元甲酯树脂的耐酸性也相当地好。测定结果，性能良好。因此，代替M20树脂用于浴巾产品后整理是毫无问题的。同时，对比试验看出，元甲酯树脂的反粘性性能不亚于M20树脂。在高温烘燥条件下，能与纤维中的羧基起反应。

3. 染色上的影响

浴巾产品的白度优于M20树脂整理的产品。经漂染4色织物经整理后未发现染色变浅现象。中色织物对部分深色略有增深，生布有黄变。

4. 价格效益

从表二、表三、表四的树脂用量中看出，元甲酯树脂的用量明显少于20、M20树脂，而整理效果却不亚于这二者的水平。经整理总成本约下降35%左右，而耐穿环境又能获得明显改善。

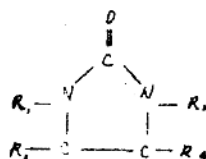
三、元甲酯树脂整理机理探讨

1. 树脂的成膜性

名 称	膜+颜色	成膜性	膜的性能
无甲醛树脂	黄、棕色	形成有弹性的薄膜	不溶于水, 但能溶胀
无甲醛树脂+CMC	浅棕色	形成有弹性的薄膜	不溶于水, 但能溶胀
无甲醛树脂+MMM树脂	浅棕色	形成柔软薄膜有韧性	不溶于水, 也不溶胀
葡萄糖	无色	不成膜	溶于水
葡萄糖+无甲醛树脂	黄、棕色	不成膜	不溶于水, 有少量溶胀现象

成膜条件: 105℃烘 1~2.5 小时, 155℃~160℃烘 1~3 分钟

无甲醛树脂的通式为:



根据合成单位介绍, 式中

R_1, R_2 为: $-\text{CH}_3$; $-\text{CH}_2\text{OH}$; $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$ 等

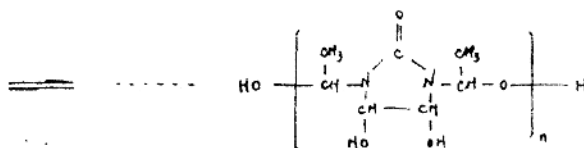
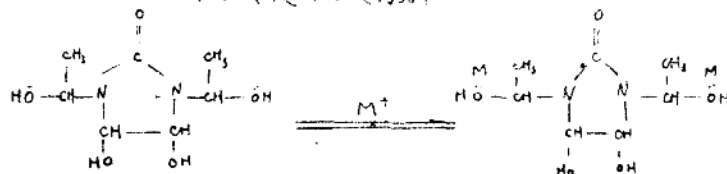
R_3, R_4 为: $-\text{H}$; $-\text{OH}$;

假设: R_1, R_2 为: $-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{H}$

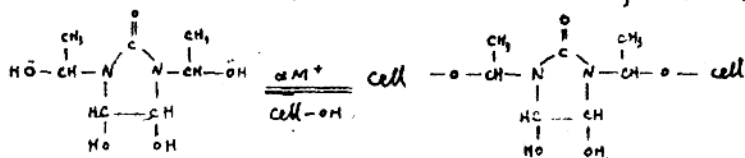
R_3, R_4 为: $-\text{OH}$

由树脂成膜性分析:

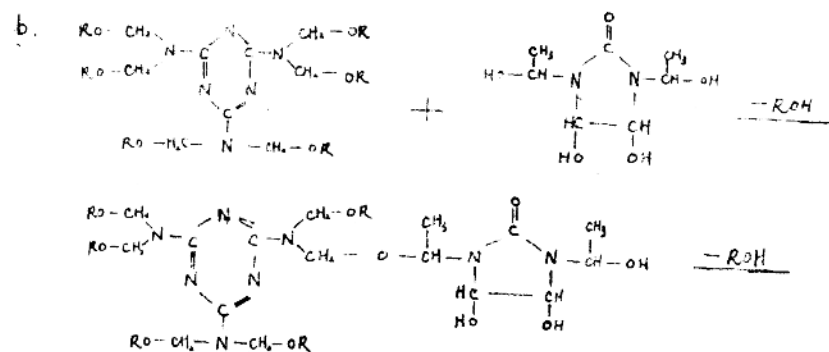
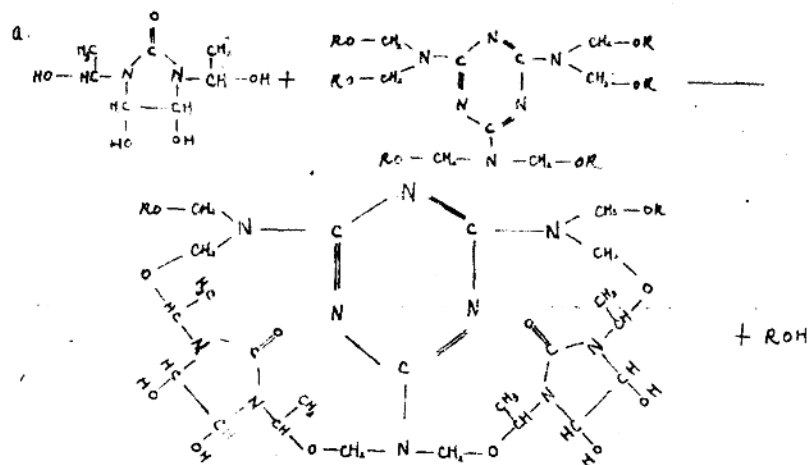
1. 无甲醛树脂能自行交联成膜, 反应式约为:

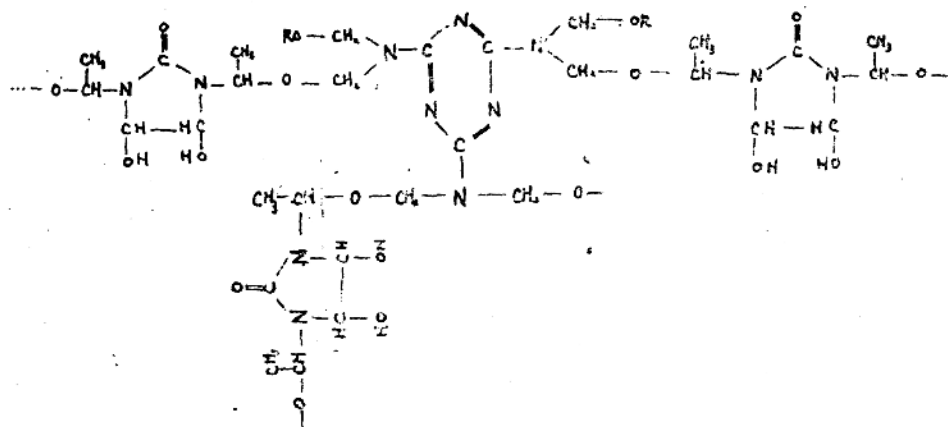


② 根据下述反应推测，无醛树脂与纤维素中的羟基可能发生以下反应。



3° 无醛树脂与醚化六羟甲基三聚氰胺 (M.M.M.) 能形成坚硬的膜，但得一定的韧性，这说明二者发生反应。反应过程推测有二种形式，即分子的线性聚合或分子的缩合聚合。反应过程可认为：





4. 无甲醛树脂中加入葡萄糖，树脂不交膜，这说明葡萄糖与树脂发生了反应，降低了树脂自身交联的能力，从而进一步证明了该无甲醛树脂结构中存在有反应基团。

四、结论

多年来我国如何消除树脂整理剂中游离甲醛问题一直在进行不懈的努力，而很大程度一直停留在价格与效果之间的矛盾。杭州市化工研究所研制合成的环氧型无甲醛树脂，使用效果最佳，但因价格偏高而难以广泛推广，这次要推出一新产品——乙二胺环状环氧无甲醛树脂，解决了多年来所关心与研究的一大课题，取得了突破，树脂结构中没有羟甲基基团，无论经整理过程或整理后产品存放过程中均不会有游离甲醛析出，经工厂经过多次小样试验和8次大样试生产，情况良好，与国内目前常用的DMDA/PU、MDI/PU树脂相比，集二者优点，若要达到相同的功能性能，则树脂浓度

