

## 摘 要

棉织物具有手感柔软、吸湿透气、穿着舒适等优点,但也存在弹性差、易起皱等缺点,严重影响服装的美观,因此需要对其进行抗皱整理。传统的 N-羟甲基类抗皱整理剂因释放甲醛很难再长期使用,而新开发的 DMeDHEU 和 BTCA 等无甲醛抗皱整理剂又存在价格昂贵等缺点。为此,本文研制了两种价廉易得的新型磷基聚马来酸无甲醛抗皱整理剂 PMS 和 PMIS,并将其应用于棉织物抗皱整理,以获得较好的抗皱整理效果及其它性能。

本文首先以马来酸酐(MAH)和次亚磷酸钠(SHP)为原料,采用水相聚合方法制备无甲醛抗皱整理剂——聚马来酸酐/次亚磷酸钠(PMS)。通过研究主要合成和整理工艺因素对棉整理品干折皱回复角(DWRA)的影响,确定该整理剂的最佳合成及整理工艺。研究表明,PMS 整理剂的最佳合成工艺条件为:单体摩尔比  $n(\text{MAH}):n(\text{SHP})=1:1.2$ 、聚合温度  $85^{\circ}\text{C}$ 、聚合时间 2h 和引发剂过氧化氢用量 6%; PMS 整理剂对棉织物的最佳抗皱整理工艺为: PMS 用量 15%,整理液 pH 值 3,焙烘温度  $185^{\circ}\text{C}$ ,焙烘时间 2.5min,且不加 SHP。经最佳工艺整理后,棉整理品的 DWRA 为  $264^{\circ}$ ,比原样提高  $104^{\circ}$ ,纬向断裂强力保留率(BSR)为 62%,白度变化不大。

为进一步提高棉织物抗皱整理效果,本文在 MAH/SHP 共聚体系中加入衣康酸(IA)制备了无甲醛抗皱整理剂——聚马来酸酐/衣康酸/次亚磷酸钠(PMIS)。结果表明,PMIS 整理剂的最佳合成工艺条件为:单体摩尔比  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})=1:1:1.2$ 、聚合温度  $85^{\circ}\text{C}$ 、聚合时间 2.5h 和引发剂过硫酸铵用量 12%; PMIS 整理剂对棉织物的最佳抗皱整理工艺为: PMIS 用量 14%,整理液 pH 值 3,焙烘温度  $185^{\circ}\text{C}$ ,焙烘时间 2min,且不加 SHP。经最佳工艺整理后,棉整理品的 DWRA 为  $276^{\circ}$ ,比原样提高  $116^{\circ}$ ,BSR 为 64%,白度稍有下降。

之后,本文研究了 PMS 和 PMIS 整理剂及其棉整理品的性能。结果表明:PMS 和 PMIS 整理剂均为含固量 40%,酸性、易溶于水的透明粘稠液体,颜色稍有区别; PMS 和 PMIS 整理品均有较好的抗皱性、断裂强力、白度、耐洗性和吸水性,但柔软度略有下降,且撕破强力不理想。

最后通过对聚合单体、聚合物和整理前后棉织物傅立叶红外光谱(FTIR)的分析,研究 PMS 和 PMIS 整理剂的分子结构及整理反应机理。结果表明: PMS 和 PMIS 整理剂分别为 MAH/SHP 和 MAH/IA/SHP 的共聚产物磷基聚马来酸,两种整理剂主要官能团相似,并在整理过程中与棉纤维发生了酯化反应。

总之，本文通过大量实验和分析，研究了磷基聚马来酸无甲醛抗皱整理剂的合成和整理技术及其反应机理，为磷基聚羧酸在纺织品染整工业中的应用奠定了理论和实践基础。

关键词：无甲醛；磷基聚马来酸；棉织物；合成；抗皱整理

# **Synthesis and Application of Non-formaldehyde Wrinkle-resistant**

## **Finishing Agents Based on Polymaleic Acid**

### **Abstract**

Cotton fabrics have many advantages, such as soft handle, moisture absorption, breathe free and wearing comfortably, but they also have some shortcomings, such as poor flexibility and easy wrinkling, which have seriously affected the clothing aesthetic, and need to be wrinkle-resistant finished. Traditional wrinkle-resistant finishing agents such as DMDHEU are very difficult for long-term applications for the release of formaldehyde, while the new developed non-formaldehyde wrinkle-resistant finishing agents such as DMedHEU and BTCA have the disadvantage of high price. Therefore, in this paper we developed two new low-cost phosphorated polymaleic acid——PMS and PMIS as non-formaldehyde wrinkle-resistant finishing agents, which were applied to cotton fabric to enhance its wrinkle-resistant effect and other properties.

Poly(maleic anhydride/sodium hypophosphite)——PMS used as a non-formaldehyde wrinkle-resistant finishing agent for cotton fabrics was synthesized firstly with maleic anhydride (MAH) and sodium hypophosphite (SHP) in water phase. The polymerization and finishing conditions were optimized through studying impacts of the main technological factors on dry wrinkle-resistant angle (DWRA) of finished fabric. The results showed that the optimum polymerization conditions of PMS finishing agent are as follow: the monomer ratio of n (MAH): n (SHP) = 1:1.2, the polymerization temperature is 85 °C, the polymerization time is 2 h, the amount of initiator hydrogen peroxide is 6%; and the optimum finish conditions of PMS for cotton fabrics are as follow: the PMS amount is 15%, the finishing fluid pH is 3, the curing temperature is 185 °C and the curing time is 2.5 min, without SHP. The DWRA of the finished cotton fabrics with PMS can reach 264°, with 104° more than the unfinished one, and the breaking strength retention rate (BSR) is 62%, and its whiteness decreases little.

To enhance the wrinkle-resistant finishing effects further, poly(maleic anhydride / itaconic acid / sodium hypophosphite)——PMIS was synthesized with MAH/SHP copolymerization system by adding itaconic acid (IA). The results showed that the optimum polymerization conditions of PMIS finishing agent are as follow: the monomer ratio of n(MAH):n(IA):n(SHP)

= 1:1:1.2, the polymerization temperature is 85 °C, the polymerization time 2.5h, the amount of initiator Ammonium persulfate is 12%; and the optimum finish conditions of PMIS for cotton fabrics are as follow: the PMIS amount is 14%, the finishing fluid pH is 3, the curing temperature is 185 °C and the curing time is 2 min, without SHP. The DWRA of the finished cotton fabric with PMIS can reach 276°, with 116° more than the unfinished one, and the BSR is 64%, while its whiteness decreases a little.

Moreover, properties of the PMS and PMIS finishing agents and finished cotton fabrics were studied. The results showed that the PMS and PMIS finishing agents had 40% of solid content, and they were acid, easily soluble in water, transparent and viscous liquids, but their color slightly different. The fabrics finished by PMS and PMIS showed favorable wrinkle-resistance property, breaking strength, whiteness, washing resistance and water absorption, but the softness declined slightly, and the tearing strength was not ideal.

Finally, The molecular structure and finishing reaction mechanism of PMS and PMIS were studied through FTIR analysis of the monomer, polymer, finished cotton fabric and unfinished one. The results showed that the PMS and PMIS finishing agents were the copolymer, phosphorated polymaleic acid, of MAH / SHP and MAH / IA / SHP. Their main functional group are similar, and both of them can esterify cotton fiber in the finishing process.

In short, the conditions and mechanism of synthesis and finishing of phosphorated polymaleic acid as non-formaldehyde wrinkle-resistant finishing agents were studied with a large number of experiments and analyses. Meanwhile the theoretical and practical foundations were established for the further application of phosphorated polymaleic acid on the textile dyeing and finishing industry.

**Key words:** non-formaldehyde; phosphorated polymaleic acid; cotton fabric; synthesis; wrinkle-resistant finish

## 浙江理工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：靳小军  
日期：08年1月24日

## 浙江理工大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权浙江理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密口 ，在 \_\_\_\_\_ 年解密后使用本版权书。

本学位论文属于

不保密口

学位论文作者签名：靳小军

日期：08年1月24日

指导教师签名：(2113)

日期：08年1月24日

## 第一章 前言

由于棉织物具有手感柔软、吸湿透气、穿着舒适，染色性能好，对人体和大自然无毒无害等优点<sup>[1]</sup>，而深受消费者青睐。但它也存在弹性差、易起皱等缺点，严重影响服装的美观，因此需要对棉织物进行抗皱整理。

### 1.1 棉织物的折皱

棉纤维属于纤维素纤维，是由β-d-葡萄糖剩基彼此以1,4苷键联结而成的大分子，分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，结构式如图1-1所示<sup>[2]</sup>：

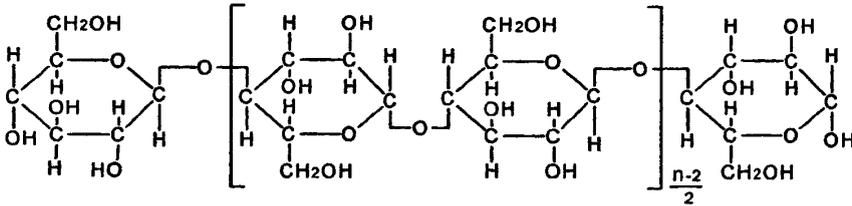


图1-1 棉纤维的化学结构式

棉织物折皱的形成，可简单看作是由于外力使纤维弯曲变形，放松后未能完全复原造成的。织物抗皱性的高低，可近似地以纤维的拉伸应力-应变性来衡量，而纤维的应力-应变性能，则主要与纤维的化学结构和超分子结构有关，也就是说，织物的抗皱性主要决定于纤维的本性<sup>[3]</sup>。

由于纤维中不同部位的分子链有不同的侧序度，因此在外力作用下，承受外力和发生形变的情况也不同。棉纤维的侧序度较高区域中纤维素分子链之间存在的氢键，在受到外力作用时，能共同承受外力的作用，一般只发生较小程度的形变，在去除外力时，这部分形变能瞬时回复，所以，这部分形变主要是普弹形变。在侧序度较低的区域中，各分子链是先后承受外力的作用而发生形变，又由于这部分分子链间氢键强度较低，故会发生键的断裂和分子链的相对滑移，并能在新的位置上重新形成新的氢键。由于新氢键的阻滞作用，除部分分子链发生普弹形变外，还产生了回复速率较慢的高弹形变，和几乎没有回复性的塑性形变，如图1-2所示。由于部分高弹形变和塑性形变回复速率太小，便出现永久形变，这就是造成棉织物折皱的原因<sup>[4]</sup>。

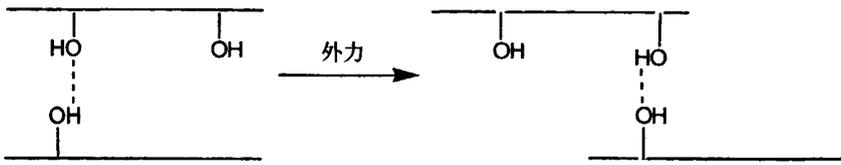


图1-2 纤维折皱的形成

因此，为提高织物的抗皱性，历史上曾出现过两种主要的观点：树脂沉积论和共价交联论。树脂沉积论认为：织物产生抗皱性主要是由于热固性的、微小的树脂粒子能扩散到纤维的无定形区内，在反应条件下处理后，树脂自身缩聚成为不溶于水的大分子，在纤维中形成片状物或块状物，通过与纤维素分子链产生氢键或分子间作用力使纤维素分子链互相缠结，从而当纤维受到外力作用时，可阻碍纤维素分子链间的相对滑移，以达到抗皱的目的。共价交联论认为：织物产生抗皱性主要是由于抗皱整理剂在纤维素分子链间引入了化学键（共价交联），使其相互间作用力增强，也就不易在外力作用下发生相对滑移，并且当纤维受到外力作用发生形变后，由于增强了纤维间的作用力，体系回复能力提高，回复速率加快，从而达到抗皱的目的。但这两种理论并不是对立的，在大多数情况下树脂沉积和共价交联是同时发生的，两者哪一个起主导作用是由整理剂的性质和整理条件决定的。这就是织物抗皱整理的理论基础<sup>[3-4]</sup>。

## 1.2 棉织物抗皱整理概况

目前，能与纤维素羟基起交联作用的化学药品种类很多，但要用于织物抗皱整理还必须具备如下条件<sup>[3-5]</sup>：

1. 良好的水溶性；
2. 分子量适中，使其既能在纤维素大分子间形成有效的交联，又易于向纤维内部渗透，且不对整理品其它性能造成太大损失；
3. 具有易于与纤维素羟基反应的官能团，且交联稳定性良好；
4. 价廉易得；
5. 无毒、无臭、对人体皮肤无刺激作用；
6. 与催化剂及其它助剂有良好的相容性，能同浴应用。

### 1.2.1 棉织物抗皱整理的发展历史

Eschaliere在1906年曾提出用甲醛处理再生纤维素纤维，以改善其强力，但此方法并未

实际应用。最早成功地用脲醛树脂对纺织品进行整理的是John，该树脂是用过量甲醛与尿素反应制得。Tootal Broadhurst Lee公司在1926年开发了用尿素甲醛初缩体在纤维素纤维内部形成树脂，从而对织物进行抗皱整理的生产工艺，开启了现代织物抗皱整理的先河<sup>[6]</sup>。

棉织物抗皱整理大致经历了以下几个阶段：

### 1. 防缩抗皱整理

在20世纪20~30年代，主要用脲加甲醛的合成物，因其能凝固成树脂状，故称为树脂整理。该整理剂应用于棉织物时，织物强力下降严重，难以实际应用，这是棉织物抗皱整理的萌芽阶段。到了40年代前后，发展了反应性树脂整理剂，该类整理剂可提高织物干抗皱性，但对织物湿抗皱性提高不大。

### 2. 洗可穿整理

20世纪50~60年代，由于化学纤维的崛起和迅速发展，以其平整快干、尺寸稳定、牢度好等优点迅速占领了市场，使天然纤维一度走入低谷。为了与化学纤维相抗衡，于是进入了以改善和提高天然纤维织物的湿回弹性为主要特征的抗皱整理阶段，即其整理效果并不因洗涤而消失，织物在穿着和洗涤后仍具有良好的抗皱性能，不需要熨烫，这种整理称为洗可穿整理<sup>[3]</sup>。

### 3. 耐久压烫整理

20世纪60年代后期，发展了耐久压烫整理，即DP整理和PP整理。一方面，织物的抗皱水平比洗可穿整理阶段又有所提高，即外观平整不起皱，尺寸稳定；另一方面，织物还有保持服装形态和褶裥定形的作用，如裤线和裙褶保持不变。代表性的整理剂有二羟甲基二羟基环亚乙基脲(DMDHEU, 2D树脂)<sup>[3]</sup>，但这类整理剂在加工和使用中易出现吸氯泛黄、氯损引起严重的强度损失和释放游离甲醛等问题<sup>[1]</sup>。因此，这个时期的耐久压烫整理主要应用于涤棉混纺织物上。

### 4. 低甲醛抗皱整理

随着抗皱性的提高和改善，棉织物的其它物理机械性能受到影响，如强力下降，不耐磨，手感和吸湿性也不同程度的劣化等，所以到20世纪70年代，抗皱整理的一个主要目标就是平衡整理后织物的弹性和强力保留率。另外，由于意识到甲醛对人体的危害，各国纷纷出台相关的法规或强制性标准，对产品的游离甲醛含量做了严格的限定，其中要求较严的有日本（两岁以下婴儿纺织品0ppm，内衣类小于75ppm）、芬兰（两岁以下婴儿用品小于30ppm，直接接触皮肤的纺织品小于100ppm）；斯洛伐克（婴儿纺织成品小于30ppm）；

德国和澳大利亚（内衣小于 75ppm）。鉴于此种情况，本阶段抗皱整理的另一个发展重点是减少织物上甲醛的释放量。代表性的低/超低甲醛抗皱整理剂有 2D 树脂的醇类醚化衍生物，其中尤以甲醇醚化的 2D 树脂较为常见，该整理剂甲醛释放量为 500ppm 左右，此外，多元醇醚化的 2D 树脂可更有效地减少甲醛释放，其甲醛释放量为 85ppm<sup>[1]</sup>。醚化树脂整理品，甲醛释放量减少，免烫效果的耐久性也更好，但抗皱效果和免烫等级都较 2D 树脂有所降低。

## 5. 无甲醛抗皱整理

无甲醛抗皱整理在 20 世纪 60 年代已有研究，但由于未找到合适的催化剂，而且当时的社会对织物上甲醛含量也没有严格的限制，因此这类整理剂并未受到太大重视<sup>[3]</sup>。直到 80 年代中期，环境保护和绿色生态受到前所未有的重视，同时次亚磷酸钠被发现是一种高效多羧酸催化剂，而且服饰流行的重点也从线条分明、特定的外观，转变到松弛、舒适的外观，具有柔软、天然织物的手感<sup>[7]</sup>，这些因素促使了棉织物无甲醛抗皱整理研究工作的快速发展。以致于在 90 年代，掀起了纯棉织物抗皱整理的高潮，美国把 1994 年 AATCC 的国际学术年会称为 AATCC 不皱整理会议（Wrinkle-Free AATCC Conference），就是一个标志<sup>[8]</sup>。直至今日，研究较多的无甲醛抗皱整理剂主要有两类，第一类是酰胺类，如采用乙二醛尿素为基础的交联剂，可免除因 N-羟甲基而产生的气体和其释放甲醛的倾向，有代表性的如 1、3-二甲基-4、5-二羟基-2-乙烯脲（DMeDHEU），这是目前少数几种已市场化的无甲醛抗皱整理剂之一，但存在着成本高、反应性较低、对织物损伤严重等缺点。另一种是多羧酸类整理剂，这可能是目前最有潜力取代 N-羟甲基酰胺类整理剂的一类无甲醛抗皱整理剂，它通过与纤维素大分子进行酯化反应生成酯交联而赋予棉织物抗皱性能，这方面的研究工作近年来受到广泛的重视<sup>[4]</sup>。

### 1.2.2 棉织物无甲醛抗皱整理技术的研究现状

由于甲醛是世界上公认的毒性物质，是人类可疑致癌物，从 70 年代开始，世界各国对化学整理中的甲醛问题相当关注。如上所述，世界上很多国家都对纺织品上甲醛限量进行了严格规定，我国也于 2003 年 1 月 1 日实施了《GB 18401-2001 纺织品 甲醛含量的限定》这一强制性国家标准。因此如何解决传统 N-羟甲基酰胺类抗皱整理剂整理品释放甲醛的问题，已成为抗皱整理研究领域的一个重要课题。一方面，人们通过改进整理工艺来

降低甲醛释放量：如选择基本不水解的 N-羟甲基类整理剂和适当的催化剂、对整理剂进行醚化改性等<sup>[7]</sup>，有代表性的如各种醚化的 DMDHEU。但由于甲醛与酰胺生成 N-羟甲基酰胺的反应是平衡反应，因此无法彻底消除甲醛。另一方面，为使抗皱整理品从根本上彻底避免甲醛，开发无甲醛抗皱整理剂仍在长期地进行着<sup>[4]</sup>。

目前研究较多的应用于棉的无甲醛抗皱整理剂主要有以下几种：

### 1. 乙二醛类树脂

乙二醛类树脂整理剂包括乙二醛单体整理剂和乙二醛与其他化合物复合的整理剂。乙二醛用作织物抗皱整理剂可免除甲醛的释放问题，但存在织物泛黄、强力下降等问题<sup>[3]</sup>。DMedHEU是近年研究较多的乙二醛类无甲醛抗皱整理剂，它是乙二醛与N、N'-二甲基脲的缩合反应产物，俗称改性2D，其结构和交联机理与2D树脂相似，但它只有两个环上羟基可用于交联反应，故反应活性比2D树脂低，整理剂用量需增大，并需要高效催化剂。它的抗皱效果远不如2D树脂，并且整理加工中有气味产生。DMedHEU用于织物整理时的纯度要求较高，否则整理品泛黄严重<sup>[9]</sup>。国外已有商品DMedHEU免烫整理剂供应，但由于它的价格比2D树脂高3~4倍，效果又不如2D树脂，故实际应用极少<sup>[5]</sup>。

### 2. 环氧类整理剂

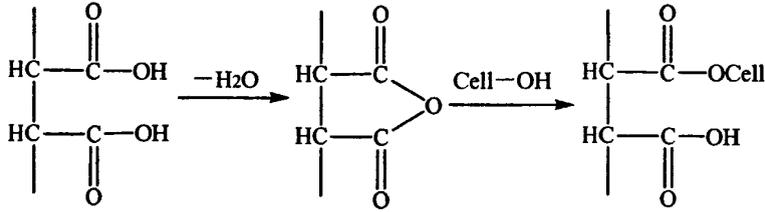
常用的环氧类树脂整理剂是环氧氯丙烷与多元醇或多元胺的缩合物<sup>[10]</sup>。这类整理剂无甲醛释放和吸氯问题，耐水解稳定性和抗缩性较好，有更好的湿抗皱性，故特别适合于丝绸的抗皱整理，但整理后的手感不太好<sup>[9]</sup>。对棉的整理效果不如2D树脂，整理时用的催化剂硅氟化锌或氟硼酸锌毒性很强<sup>[3]</sup>，而且它的价格较高，稳定性较差<sup>[9]</sup>，因此在一定程度上限制了推广应用。

### 3. 多元羧酸类整理剂

60年代初, Gadliardi Shippee首先发现多元羧酸可作为无甲醛抗皱整理剂，它与纤维素羟基发生酯化反应，使分子之间形成酯键交联，从而达到抗皱效果<sup>[5]</sup>。多元羧酸类抗皱整理剂开始出现并发展，这是一个重大的突破，因为它从根本上将沿袭近百年的醚化交联体系改为酯化交联体系<sup>[3]</sup>。80年代末90年代初，随着对酯化反应历程的深入认识，这方面的研究报道也日趋增多和深入，其中尤以美国佐治亚大学的Yang和南方研究中心的Welch、Andrews等人做的工作较多。大量研究表明，多元羧酸整理剂最有可能代替2D树脂，具有

良好的应用前景<sup>[5]</sup>。

研究<sup>[11]</sup>表明，多元羧酸与纤维素纤维发生酯化反应的历程为：



即多元羧酸中相邻的两个羧基先脱水生成环酐，然后环酐再与纤维素分子上的羟基发生酯化反应，最后会在纤维素分子间形成交联<sup>[12~13]</sup>。

按照多元羧酸→脱水成酐→酯化交联的反应机理，可作抗皱整理剂的多元羧酸在结构上应有如下特点：

- 1) 羧基的数量：在饱和酸内，至少有3个；在不饱和酸内，至少有2个。
- 2) 羧基的位置：在脂肪族不饱和酸内，必须是顺式构型；在芳香族酸中，必须是位于相邻的碳原子上。
- 3) 羧基的间隔：羧基彼此间至少要隔开2个碳原子，但不能多于3个碳原子<sup>[4]</sup>。

对多种多元酸研究发现，1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸 (BTCA) 是棉纤维最好的交联剂。处理后织物的耐久压烫水平、白度指标、耐洗牢度和强力保持率都令人满意，一些整理指标甚至优于DMDHEU。若不是BTCA价格高(比DMDHEU高10倍)，它完全可以替代DMDHEU树脂，这也限制了它在纺织工业上的应用<sup>[14]</sup>。

柠檬酸 (2-羟基-1, 2, 3-三羧酸丙烷, CA) 是一种三官能团羧酸，也是一种无甲醛抗皱整理剂。CA相对于其他多元羧酸的优点在于价格低廉、易于得到和毒性低。但是其抗皱整理效果并不令人满意，耐水解性也差<sup>[5]</sup>。使用CA处理织物还有一个最大的问题，就是会使织物泛黄，影响白度<sup>[15]</sup>。BTCA和CA的化学结构式见图1-3。

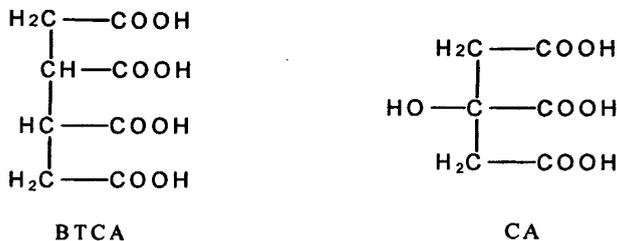


图1-3 BTCA与CA的化学结构式

近年来,采用马来酸(酐)进行抗皱整理成为研究热点,包括马来酸(酐)的原位聚合和先聚合后整理两种工艺(详见1.2.3)。

马来酸酐(顺丁烯二酸酐,MAH)是无色结晶固体,熔点 $60^{\circ}\text{C}$ <sup>[16]</sup>。MAH含有C=C结构,具有参与自由基反应的能力,可自聚或与其它单体共聚生成一定分子量的聚合物;其酸酐基团可以和含有活泼羟基的一些分子发生酯化反应<sup>[17]</sup>。

衣康酸(亚甲基丁二酸,IA)是白色晶体或粉末,熔点 $165\sim 168^{\circ}\text{C}$ 。在织物抗皱整理中,它主要用作马来酸(酐)的共聚单体,可有效提高棉整理品抗皱性,但是若IA用量过大,会造成棉整理品泛黄<sup>[4]</sup>。MAH和IA的化学结构式如图1-4所示。

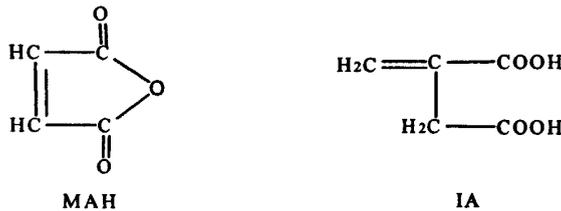


图1-4 MAH和IA的化学结构式

#### 4. 双羟乙基砒

双羟乙基砒在60年代就已有应用,其免烫效果不亚于2D树脂,耐洗性优于2D树脂。但是由于使用纯碱作催化剂,高温焙烘后织物严重泛黄,强力损失较大,故未能工业化<sup>[9]</sup>。

#### 5. 反应性有机硅类整理剂

反应性有机硅带有活性基团如硅醇基、乙烯基、环氧基、氨基等,这些基团与织物的活性基团交联。单独用有机硅整理的织物达不到耐久压烫的效果,而且加工成本也很高,多作为柔软剂添加于整理液中<sup>[5]</sup>。

#### 6. 聚氨酯类抗皱整理剂

具有热交联反应性的水溶性聚氨酯树脂(简称WPU)是由柔性链段-高分子量的聚醚和刚性链段-低分子量的氨基甲酸酯基嵌段共聚构成的弹性高聚物。单独使用整理织物还不足以达到免烫水平,可与N-羟甲基类树脂合用,能较大提高整理品的干折皱回复角、耐磨性能,并赋予优良的手感<sup>[9]</sup>。

#### 7. 天然高聚物-壳聚糖

用壳聚糖对棉织物进行抗皱整理,一般是把壳聚糖溶于稀醋酸中,但这种方法并未在壳聚糖和纤维素之间建立起牢固的化学键,也就不能耐多次水洗<sup>[10]</sup>。

## 8. 淀粉改性物整理剂

改性淀粉作为织物抗皱整理剂，具有原料来源广泛，价格低廉的优点。水解淀粉中加入乙二醛和柠檬酸抗皱整理效果较好，干折皱回复角可与2D树脂相媲美<sup>[9]</sup>。聚丙烯腈接枝的淀粉共聚物也可应用于抗皱整理<sup>[10]</sup>。

### 1.2.3 以聚马来酸为基础的无甲醛抗皱整理技术的研究现状

不饱和多元羧酸在棉织物抗皱整理中应用的工艺路线主要有两种：（1）原位聚合工艺路线。该工艺把不饱和羧酸、催化剂与引发剂按一定比例加入水中溶解配制成整理液，织物经浸、轧后在一定温度下进行焙烘处理，羧酸的聚合和羧基与纤维素羟基的酯化交联反应同步进行。该路线是聚合和整理一步完成，工艺相对简单<sup>[18]</sup>，应用于马来酸（顺丁烯二酸，MA）抗皱整理时，可获得良好的效果，但应用于 MAH 抗皱整理时，干折皱回复角（DWRA）只增大  $90^\circ$ ，尚有待进一步提高<sup>[4,19-21]</sup>。（2）先聚合后整理工艺。该工艺先将不饱和多元羧酸进行聚合，得到具有一定分子量的聚合多元羧酸，然后再对织物进行抗皱整理<sup>[18]</sup>。资料显示，部分科研人员<sup>[10,18,22-27]</sup>以 MA 为主要单体合成聚马来酸低聚物，应用于棉织物的抗皱整理，并取得了较好的抗皱整理效果；但另一部分人员采用价格更为低廉的 MAH 为主要单体，采用过氧化氢（ $H_2O_2$ ）引发聚合，所合成产物一般为深色，整理品白度下降较为严重<sup>[10,28-29]</sup>；若与次亚磷酸钠（SHP）共聚，资料中涉及很少<sup>[30]</sup>。

相关资料显示<sup>[31-32]</sup>，MA 或 MAH 可与 SHP 共聚，反应产物中可能存在 7 种化合物：磷酸亚基丁二酸齐聚物、磷酸亚基二丁二酸单钠盐，磷酸亚基丁二酸单钠盐，磷酰基丁二酸单钠盐，正磷酸钠、亚磷酸钠和次亚磷酸钠<sup>[31]</sup>。由于该反应产物中磷酸亚基丁二酸齐聚物脱水后能够形成两个以上酸酐，结合聚羧酸抗皱整理剂在棉织物之间形成酯交联的整理反应机理，实验推测该反应产物可作为抗皱整理剂。

## 1.3 本论文的研究目的、内容及意义

### 1.3.1 本论文的研究目的

研制棉用聚马来酸无甲醛抗皱整理剂，通过优化合成及整理工艺，有效提高棉织物抗

敏性；合成及整理工艺简便易行，成本较低，彻底解决传统 N-羟甲基类整理剂生产过程及其棉整理品释放甲醛的问题。

### 1.3.2 本论文的研究内容

1. PMS 无甲醛抗皱整理剂的研制及在棉抗皱整理中的应用工艺研究：以 MAH 和 SHP 为主要单体，30%过氧化氢 ( $H_2O_2$ ) 为引发剂，采用水相聚合方法制备适用于棉织物的无甲醛抗皱整理剂聚马来酸酐/次亚磷酸钠 (PMS)，并通过单因素分析和正交试验优化该整理剂的合成工艺。之后，通过研究主要整理工艺因素对整理品干折皱回复角 (DWRA) 的影响，确定了该整理剂对棉抗皱整理的最佳工艺。

2. PMIS 无甲醛抗皱整理剂的研制及在棉抗皱整理中的应用工艺研究：以 MAH、IA 和 SHP 为主要单体，过硫酸铵 (APS) 为引发剂，采用水相聚合方法制备适用于棉织物的无甲醛抗皱整理剂聚马来酸酐/衣康酸/次亚磷酸钠 (PMIS)，并通过研究主要合成和整理工艺因素对整理品 DWRA 的影响，确定了该整理剂对棉抗皱整理的最佳工艺。

3. PMS 和 PMIS 整理剂及其棉整理品的性能研究：通过测试 PMS 和 PMIS 整理剂的含固量、pH 值等指标，分析 PMS 和 PMIS 的性能；通过测试 PMS 和 PMIS 棉整理品的抗皱性、物理机械性能、白度、耐洗性等性能指标，并与 BTCA 比较，分析 PMS 和 PMIS 棉整理品的综合性能。

4. PMS 和 PMIS 的分子结构及其棉整理反应机理研究：通过对 MAH、IA、SHP、PMS 和 PMIS 的傅立叶红外光谱 (FTIR) 分析，研究 PMS 和 PMIS 的分子结构；通过对比 PMS 和 PMIS 的 FTIR 光谱图，分析比较了这两种聚合物的官能团；通过对 PMS 和 PMIS 整理前后的棉织物的 FTIR 分析，研究 PMS 和 PMIS 对棉织物的抗皱整理机理。

### 1.3.3 本论文的创新点

1. 采用 MAH/SHP 共聚制备磷基聚马来酸无甲醛抗皱整理剂。
2. 在 MAH/SHP 共聚体系中加入 IA，进一步提高整理剂的抗皱效果。
3. 探讨磷基聚马来酸的分子结构及其对棉织物的抗皱整理机理。

### 1.3.4 本论文的研究意义

纺织服装是我国的传统支柱产业。长期以来，在我国的对外贸易中，纺织品服装一直

是我国贸易顺差的最主要来源，保持贸易平衡作用非常明显。1999年我国纺织品服装业顺差额是全国贸易顺差额的1倍，2004年达到全国贸易顺差的2.5倍<sup>[34]</sup>。但近年来，国际上对纺织品贸易的环境要求越来越严格，特别是那些针对产品的环境法规、技术标准对纺织品、服装贸易产生了严重影响，绿色壁垒已经成为我国产品出口的主要障碍之一，无疑增加了我国纺织品进入国际市场的难度<sup>[35]</sup>，从长远看，这种壁垒会成为实行贸易保护的最主要手段之一和最高级的形式之一<sup>[36]</sup>。

为此，加强技术创新、开发和生产优质的绿色产品是冲破国际绿色贸易壁垒的必然要求。传统的抗皱整理剂如N-羟甲基酰胺类因释放甲醛，很难再长期使用；而目前已研究开发的无甲醛抗皱整理剂，如DMeDHEU、BTCA等又存在抗皱效果不佳或价格昂贵等问题。所以，开发新型、高效、实用、价廉的无甲醛抗皱整理剂成为当务之急。本课题吸收研制含磷水处理剂的经验，采用水相聚合方法，合成出两种价廉易得的新型磷基聚马来酸无甲醛抗皱整理剂；将它们应用于棉织物的抗皱整理，可有效提高织物抗皱性，且几乎不影响整理品的白度，具有十分重要的环保意义。

## 第二章 无甲醛抗皱整理剂 PMS 的研制及其在棉抗皱整理中的应用工艺研究

### 2.1 引言

棉织物虽然具有手感柔软、吸湿透气等优点,但是也存在弹性差、易起皱等缺点,严重影响服装美观。采用抗皱整理剂处理棉织物,能在一定程度上改善其抗皱性。用传统 N-羟甲基酰胺类抗皱整理剂整理的棉织物虽具有优良的抗皱整理效果,但因释放甲醛,将逐渐被淘汰,而目前还没有一种性能优良、价格低廉的无甲醛抗皱整理剂可作为替代产品。考虑到 MAH 价格便宜,同时若与 SHP 共聚,聚合物中引入酸性成分,在整理时可起到催化作用,从而提高 MAH 的抗皱性。为此,本章在参考相关资料<sup>[30-32]</sup>的基础上,以 MAH 和 SHP 为单体,30% $H_2O_2$  为引发剂,采用水相聚合方法,合成无甲醛抗皱整理剂 PMS。本章拟首先通过分析主要合成工艺因素:单体摩尔比  $n(\text{MAH}):n(\text{SHP})$ 、聚合温度、聚合时间和引发剂  $H_2O_2$  用量对棉整理品 DWRA 的影响,来优化 PMS 合成工艺条件;然后通过分析主要整理工艺因素:PMS 用量,SH P 用量、整理液 pH 值,焙烘温度和焙烘时间对棉整理品 DWRA 的影响,来优化 PMS 在棉织物抗皱整理中的应用工艺。

### 2.2 实验部分

#### 2.2.1 实验材料、药品及仪器

##### 2.2.1.1 实验材料

14.6×14.6×524×283.5 (40<sup>s</sup>×40<sup>s</sup>×133×72) 全棉府绸

##### 2.2.1.2 实验药品

马来酸酐 (MAH、工业级、由江苏钟腾化工有限公司提供);次亚磷酸钠 (SHP、分析纯,由太仓美达试剂有限公司提供);30%过氧化氢 ( $H_2O_2$ 、分析纯,由上海远大过氧化物有限公司提供);渗透剂 JFC (工业级,由江苏海安石油化工厂提供);氢氧化钠 (分析纯、由杭州高晶精细化工有限公司提供)。

##### 2.2.1.3 实验仪器

仪器	型号	生产企业
恒温水浴锅	CS501	上海阳光实验仪器有限公司
电动搅拌器	JJ-1	江苏金坛市环宇科学仪器厂
pH 计	PHS-3C	上海精密科学仪器有限公司
轧车	P-A1	新瑞开发科技有限公司
连续式织物定形烘干机	M-6	新瑞开发科技有限公司
全自动激光织物折皱弹性测试仪	YG541E	宁波纺织仪器厂
电子织物强力机	YG065	莱州市电子仪器有限公司
荧光白度计	WSD-3U	北京康光仪器有限公司

## 2.2.2 实验及测试方法

### 2.2.2.1 PMS 的合成工艺

将一定量的 MAH、SHP 和水加入 250mL 三口瓶中，搅拌混合均匀，升温至一定反应温度，在 1h 内均匀滴加引发剂 30% $H_2O_2$ 。滴加后，保温一定时间结束反应，得到的无色透明粘稠液体即为 PMS。

### 2.2.2.2 棉织物的抗皱整理工艺

配制整理液[整理剂+0.1g/L JFC，调节 pH 值]→浸轧（二浸二轧，轧余率 90%）→预烘（85℃×2min）→焙烘。

### 2.2.2.3 测试方法

#### 1. 干折皱回复角

参照 GB/T3819-1997《纺织品织物折痕回复性的测定—回复角法》测试。

#### 2. 断裂强力

参照 GB/T3923.1-1997《纺织品织物拉伸性能—第一部分：断裂强力和断裂伸长率的测定—条样法》测试。

#### 3. 白度

参照 GB/T8424.2-2001《纺织品色牢度试验相对白度的仪器评定方法》测试。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 PMS 整理剂的合成工艺研究

#### 2.3.1.1 单体摩尔比

在聚马来酸分子内引入磷基结构,除了能增加聚马来酸的水溶性外,还有助于聚马来酸在整理过程中脱水成酐,进而酯化棉纤维素分子。为此,以 MAH 和 SHP 为单体,在聚合温度 85℃、聚合时间(引发剂滴加时间 1h+保温时间)2h、引发剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 6% (相对聚合单体质量)的合成条件下,设计不同的单体摩尔比 n(MAH):n(SHP)对聚合物溶液外观及棉整理品 DWRA 的影响实验,结果如表 2-1 和图 2-1 所示。

表 2-1 单体摩尔比对聚合物溶液外观的影响

n(MAH):n(SHP)	聚合物溶液外观
1:1	沉淀
1:1.1	少量沉淀
1:1.2	均一溶液
1:1.4	均一溶液
1:1.6	均一溶液
1:1.8	均一溶液
1:2.0	均一溶液

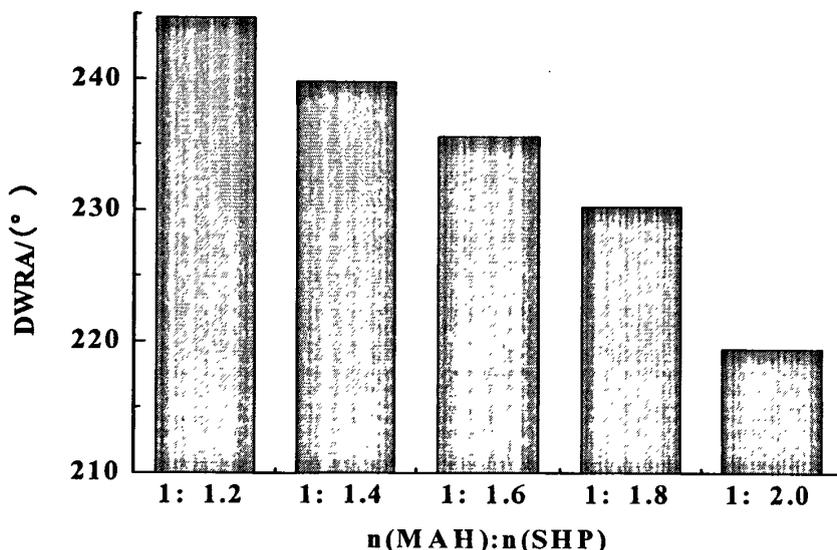


图 2-1 单体摩尔比对棉整理品 DWRA 的影响

注: DWRA 为干缓弹性折皱回复角(w+f),棉布原样的 DWRA 为 160° (以下相同)。

从表 2-1 可见, 在 MAH 的用量固定时, 随着 SHP 用量的增大, 生成聚合物的溶解性逐渐增大, 当  $n(\text{MAH}):n(\text{SHP})$  达到 1:1.2 后, 反应产物为均一透明溶液。从图 2-1 可以看出, 增加 SHP 用量不利于提高棉整理品的抗皱性, 当达到反应液为均一透明溶液的最小 SHP 用量 ( $n(\text{MAH}):n(\text{SHP})=1:1.2$ ) 时, 棉整理品的 DWRA 最大, 为  $244.7^\circ$ 。这主要是随着 SHP 用量的增加, 虽提高了聚马来酸的溶解性, 但由于降低了聚马来酸中羧基的含量, 从而减弱了聚马来酸的抗皱作用。因此确定  $n(\text{MAH}):n(\text{SHP})=1:1.2$ , 此时整理品纬向断裂强力保留率 (BSR) 为 68%。

### 2.3.1.2 聚合温度

在  $n(\text{MAH}):n(\text{SHP})=1:1.2$ 、聚合时间 2h、引发剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 6% 的合成条件下, 研究聚合温度对棉整理品 DWRA 的影响, 其结果如图 2-2 所示。

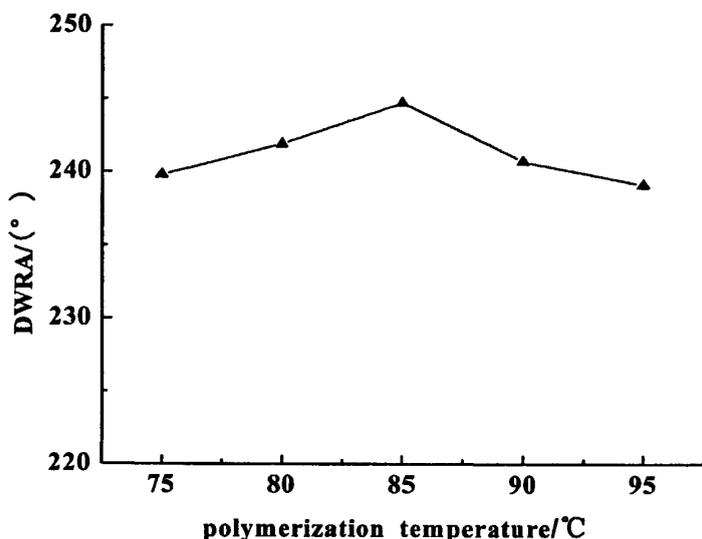


图 2-2 聚合温度对棉整理品 DWRA 的影响

由图 2-2 可知, 当聚合温度  $< 85^\circ\text{C}$  时, 随着聚合温度升高, 棉整理品 DWRA 逐渐增大, 之后 DWRA 逐渐下降, 当聚合温度为  $85^\circ\text{C}$  时, 棉整理品 DWRA 达到最大。这是由于聚合温度影响聚合过程中引发剂的分解速率和 MAH 与 SHP 共聚时的竞聚速率, 从而影响共聚物结构、分子量及其分布, 最终影响聚马来酸整理品的抗皱性。所以聚合温度为  $85^\circ\text{C}$  左右较为适宜。

### 2.3.1.3 保温时间

在  $n(\text{MAH}):n(\text{SHP})=1:1.2$ 、聚合温度为  $85^\circ\text{C}$ 、引发剂滴加时间 1h、引发剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 6% 的合成条件下, 研究保温时间对棉整理品 DWRA 的影响, 结果如图 2-3 所示。

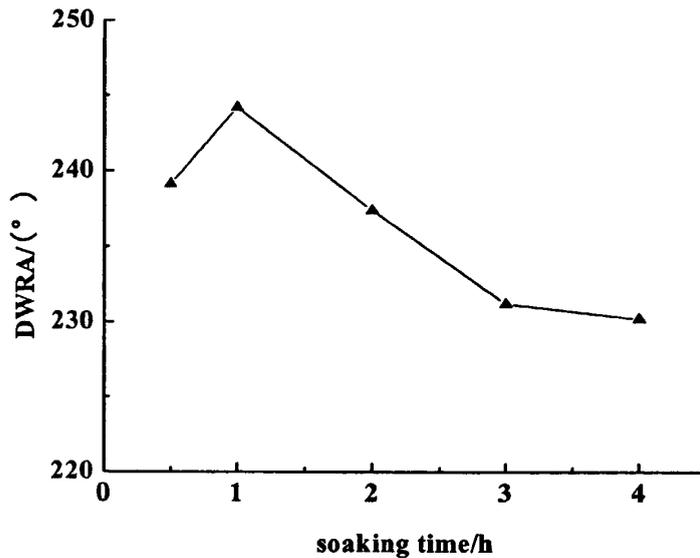


图 2-3 保温时间对棉整理品 DWRA 的影响

由图 2-3 可知，当保温时间  $< 1\text{h}$  时，延长保温时间，棉整理品 DWRA 逐渐增大；当保温时间  $> 1\text{h}$  时，延长保温时间，棉整理品 DWRA 逐渐减小；当保温时间为  $1\text{h}$  时，棉整理品 DWRA 最大。实验还发现，随着保温时间的延长，反应液颜色逐渐加深。这是由于延长保温时间，有利于提高单体的转化率和增多反应目标产物<sup>[37]</sup>，从而有利于提高整理品的抗皱性；但保温时间过长，整理剂颜色变深，表明反应体系中聚合物氧化加剧，导致聚合物变性，从而不利于整理品的抗皱性。因此确定保温时间为  $1\text{h}$ ，从而聚合时间（引发剂滴加时间  $1\text{h} +$  保温时间）为  $2\text{h}$ 。

#### 2.3.1.4 引发剂 $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量

在  $n(\text{MAH}):n(\text{SHP})=1:1.2$ 、聚合温度  $85^\circ\text{C}$ 、聚合时间  $2\text{h}$  的合成条件下，研究引发剂  $30\%\text{H}_2\text{O}_2$  用量对棉整理品 DWRA 的影响，结果如图 2-4 所示。

由图 2-4 可知，在引发剂用量  $< 6\%$  时，随着引发剂用量的增加，棉整理品 DWRA 增大；当引发剂用量为  $6\%$  时，棉整理品 DWRA 达到最大；继续增大引发剂用量，棉整理品 DWRA 逐渐减小。实验还发现引发剂用量  $< 5\%$  时，反应产物中有沉淀出现。这是由于引发剂用量直接影响聚合体系中的活性中心：若引发剂用量少，聚合体系中活性中心少，在其它聚合条件相同时，聚合物的分子量就大；若引发剂用量大，聚合物的分子量就小<sup>[37]</sup>。而对聚羧酸而言，其分子量又直接影响棉整理品的抗皱性：聚羧酸分子量太小，不能在纤维素大分子之间形成有效的交联，整理品抗皱性的提高就不明显；聚羧酸分子量太大，在整理过程中，聚羧酸分子不容易进入纤维孔隙，且聚羧酸脱水形成的环酐中间体移动性较差，以致

于环酐中间体与纤维素分子上羟基发生反应的几率较小<sup>[38]</sup>，故纤维素大分子间的酯交联程度降低，棉整理品抗皱性下降。所以，聚合时引发剂用量以 6% 为宜。

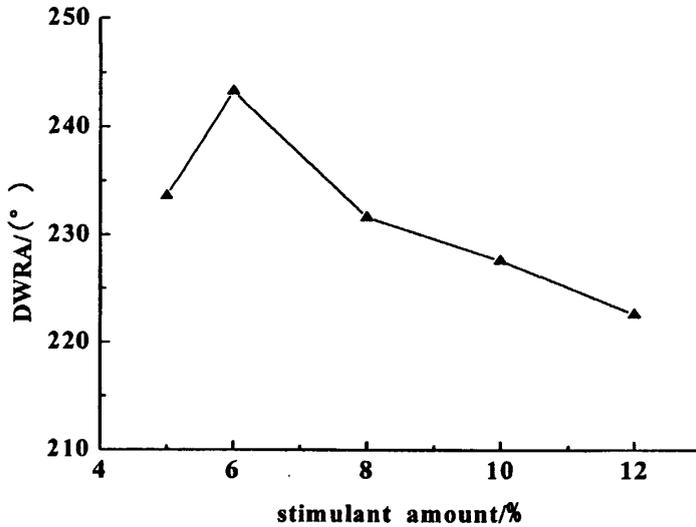


图 2-4 引发剂用量对棉整理品 DWRA 的影响

### 2.3.1.5 合成工艺优化

根据以上单因素试验研究结果，选取  $n(\text{MAH}):n(\text{SHP})$ 、聚合温度、聚合时间（引发剂滴加时间 1h+保温时间）和引发剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量四个因素进行正交实验，每个因素选取三个水平，各因素和水平如表 2-2 所示，正交实验结果见表 2-3 所示。

从表 2-3 可看出，对棉整理品 DWRA 影响最为显著的合成因素是单体摩尔比，其次是聚合温度，各因素影响显著性顺序为  $A>B>C>D$ 。PMS 的最佳合成工艺为 A1B2C2D2，即  $n(\text{MAH}):n(\text{SHP})=1:1.2$ ，聚合温度  $85^\circ\text{C}$ ，聚合时间 2h，引发剂用量 6%。这与单因素分析结果完全一致。

表 2-2 PMS 整理剂合成工艺正交实验表

因素 \ 水平	A	B	C	D
	$n(\text{MAH}):n(\text{SHP})$	聚合温度/ $^\circ\text{C}$	聚合时间/h	引发剂 $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量/%
1	1:1.2	80	1.5	5
2	1:1.4	85	2.0	6
3	1:1.6	90	2.5	7

表 2-3 正交实验结果与分析

序号	n(MAH):n(SHP)	聚合温度/°C	聚合时间/h	引发剂 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 用量/%	DWRA/(°)
1	1:1.2	80	1.5	5	234.9
2	1:1.2	85	2.0	6	246.9
3	1:1.2	90	2.5	7	232.4
4	1:1.4	80	2.0	7	226.3
5	1:1.4	85	2.5	5	231.1
6	1:1.4	90	1.5	6	227.6
7	1:1.6	80	2.5	6	222.0
8	1:1.6	85	1.5	7	225.4
9	1:1.6	90	2.0	5	229.7
K1	714.2	683.2	687.9	695.7	
K2	685.0	703.4	702.9	696.5	
K3	677.1	689.7	685.5	684.1	
Rj	37.1	20.2	17.4	12.4	

### 2.3.2 PMS 整理剂在棉抗皱整理中的应用工艺研究

#### 2.3.2.1 PMS 用量

在整理液 pH 值 3，焙烘温度 175°C，焙烘时间 2min 的整理条件下，研究 PMS 用量对棉整理品 DWRA 的影响，结果如图 2-5 所示。

由图 2-5 可知，在 PMS 用量<15%时，随着 PMS 用量的增加，棉整理品 DWRA 增大较快，但其值并不大；当 PMS 用量>15%时，随着 PMS 用量的增加，整理品 DWRA 提高并不大，但 DWRA 相对较大。这是由于聚羧酸的浓度会影响织物上酯交联的程度和有效性。在 PMS 浓度较低时，由于纤维素纤维分子上可参与反应的羟基较多，多羧酸可较有效地与这些羟基发生酯化反应。因此增大聚羧酸的浓度，棉织物上酯交联的数量增加较快，整理品 DWRA 随之增大，增幅也较大，但由于此时 PMS 浓度较低，整理品上形成酯交联的总量较少，整理品的抗皱性不会获得太大提高。当整理剂浓度增大到一定程度时，由于受到整理剂本身酯化交联能力和纤维上可供酯化反应的羟基数的影响，过多的整理剂不起交联作用，因此此时随着 PMS 浓度增加，整理品的抗皱性变化不大。但由于整理剂浓度较高，整理品上酯交联程度已达到较高水平，所以整理品 DWRA

较大<sup>[3,39]</sup>。由此可知当 PMS 用量达到 15% 时, 整理品上酯交联已趋于饱和, 同时考虑到节约成本, PMS 用量选择 15% 较为适宜。

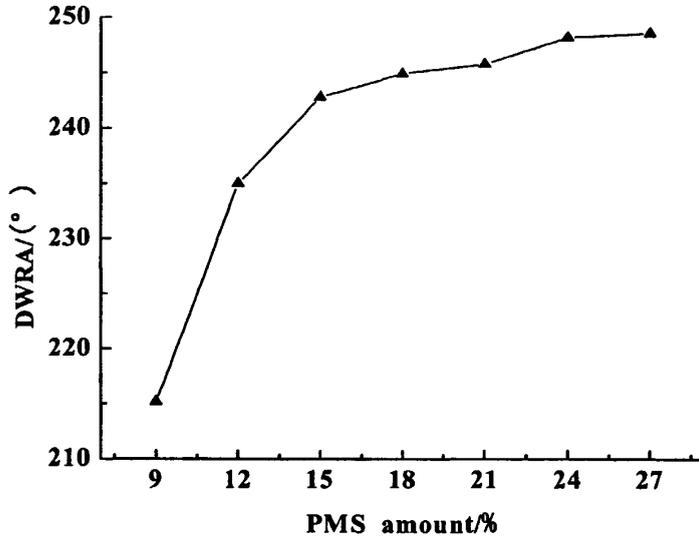


图 2-5 PMS 用量对棉整理品 DWRA 的影响

### 2.3.2.2 SHP 用量

在 PMS 用量 15%, 整理液 pH 值 3, 焙烘温度 175℃, 焙烘时间 2min 的整理条件下, 研究 SHP 用量对棉整理品 DWRA 的影响, 结果如图 2-6 所示。

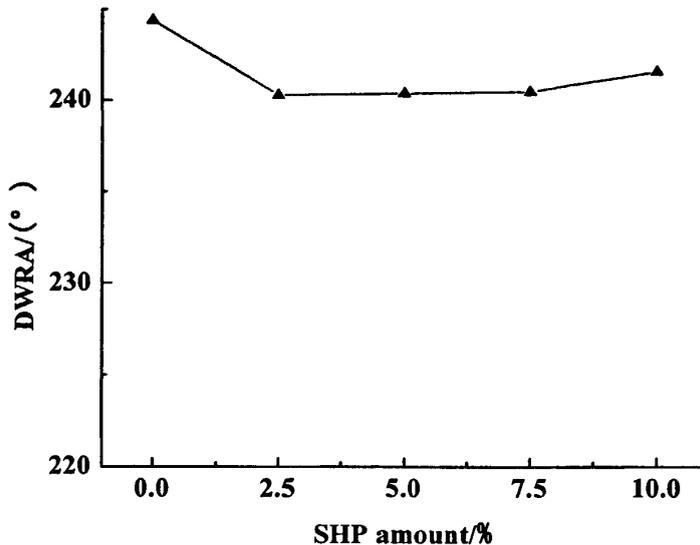


图 2-6 SHP 用量对棉整理品 DWRA 的影响

图 2-6 表明, 整理过程中加入 SHP 后, 整理品的 DWRA 比不加时小, 这与整理剂中含磷有关系。虽然目前关于 SHP 在整理过程中所起的作用还存在较大争议, 但 SHP 催化

羧酸脱水成酐，然后酸酐与纤维素大分子形成酯交联的观点已得到普遍认同<sup>[3]</sup>，而 SHP 催化成酐的实质是 SHP 在整理过程中削弱了聚羧酸中羧基间的氢键<sup>[33]</sup>。对于自制无甲醛抗皱整理剂 PMS 来说，因其本身含有磷基结构，在整理过程中可起到削弱羧基间氢键的作用，所以在整理过程中无需加入 SHP 就可实现羧酸脱水成酐。因此，在该整理过程中不加 SHP。

### 2.3.2.3 整理液 pH 值

在 PMS 用量 15%，焙烘温度 175℃，焙烘时间 2min 的整理条件下，研究整理液 pH 值对棉整理品 DWRA 和 BSR 的影响，结果如图 2-7、表 2-4 所示。

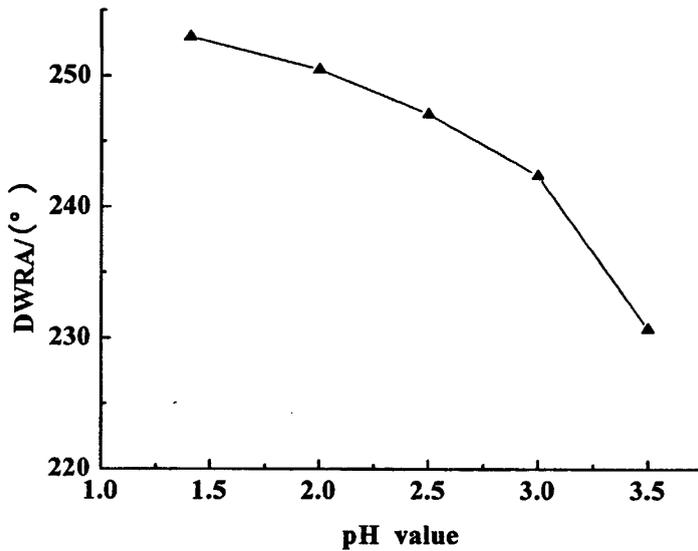


图 2-7 整理液 pH 值对棉整理品 DWRA 的影响

表 2-4 整理液 pH 值对棉整理品 BSR 的影响

整理液 pH 值	BSR/%
1.4	53
2.0	56
2.5	61
3.0	68

由图 2-7 可知，随着整理液 pH 值的增加，棉整理品的 DWRA 逐渐下降。这是由于整理液 pH 值直接反映整理液中羧基的含量，pH 值增大，说明部分羧酸转变为羧酸钠，羧基含量减少，因羧酸钠不易成酐，就使得整理过程中形成的环酐中间体数量减少，从而导致整理品上酯交联减少，整理品的抗皱性能减弱<sup>[40]</sup>。此外，整理液 pH 值对整理品的断裂强

力也有较大影响<sup>[41]</sup>。如表 2-4 所示,随着整理液 pH 值的增大,整理品 BSR 逐渐增大,当 pH 值为 2.5 时,BSR 可达到 61%。造成棉整理品断裂强力下降主要有两个原因<sup>[42]</sup>:一是,酸的作用造成的纤维素纤维 1、4 苷键酸解;二是,整理品上形成的酯交联限制纤维素大分子的滑移而产生应力集中。随着整理液 pH 的增加,酸性减弱,纤维素纤维酸解程度减小,因此强力下降将减小。同时由整理品 DWRA 减小可知,棉整理品上酯交联减少,因而酯交联引起的强力下降也将减小。所以,随着整理液 pH 值的增加,整理品断裂强力下降减小,BSR 增大。当 pH 值从 1.4 增加到 3.0 时,棉整理品 DWRA 从 253.0° 减小到 242.4°,BSR 却从 53% 增加到 68%,棉整理品 DWRA 下降不大,但 BSR 得到很大提高,因此选取整理液 pH 值为 3。

#### 2.3.2.4 焙烘温度

在 PMS 用量 15%,整理液 pH 值为 3.0,焙烘时间 2min 的整理条件下,研究焙烘温度对棉整理品 DWRA 和 BSR 的影响,结果如图 2-8、表 2-5 所示。

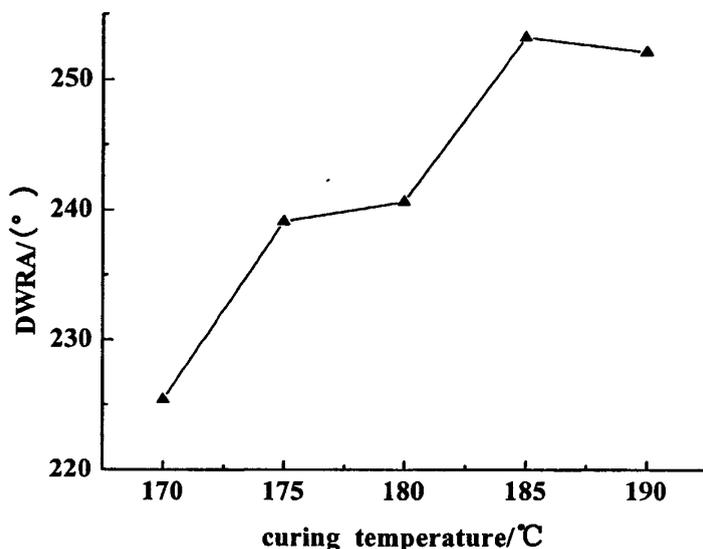


图 2-8 焙烘温度对棉整理品 DWRA 的影响

表 2-5 焙烘温度对棉整理品 BSR 的影响

焙烘温度/°C	BSR/%
175	68
180	66
185	63
190	61

由图 2-8 可知,随着焙烘温度升高,棉整理品的 DWRA 逐渐增大,当焙烘温度为 185℃时,整理品 DWRA 达到 253°,升温到 190℃时,棉整理品 DWRA 变化不大。这是由于在焙烘过程中,多元羧酸脱水成酐,然后与纤维素大分子发生酯化反应。随着焙烘温度的升高,聚羧酸酯化反应的能力逐渐增强<sup>[3]</sup>,分子中越来越多的羧基参与酯化反应,以致棉整理品上酯交联的程度增加,从而提高棉整理品的抗皱性能。但是,随着焙烘温度升高,酯交联和纤维素纤维的热分解造成的棉整理品断裂强力损失也增大。从表 2-5 看出,当焙烘温度从 175℃升高到 185℃时,棉整理品 DWRA 虽提高了 14°,但 BSR 也下降了 5%,继续升温,整理品断裂强力损失更多。对比图 2-8、表 2-5 可知,焙烘温度为 185℃时,棉整理品既能获得较高的抗皱性能,断裂强力损失也稍小,因此选取焙烘温度为 185℃。

### 2.3.2.5 焙烘时间

在 PMS 用量 15%,整理液 pH 值 3、焙烘温度 185℃的整理条件下,焙烘时间对棉整理品 DWRA 和 BSR 的影响如图 2-9、表 2-6 所示。

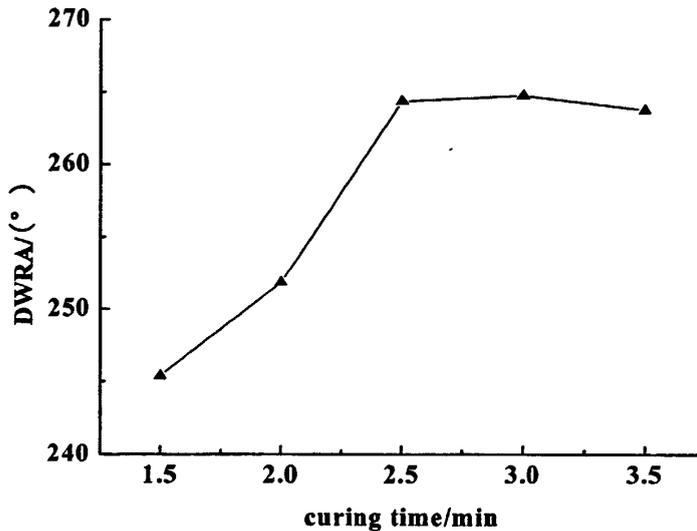


图 2-9 焙烘时间对棉整理品 DWRA 的影响

表 2-6 焙烘时间对棉整理品 BSR 的影响

焙烘时间/min	BSR/%
2.0	63
2.5	62
3.0	60
3.5	58

由图 2-9 可知,随着焙烘时间的延长,整理品 DWRA 逐渐增大,当焙烘时间为 2.5min 时,棉整理品 DWRA 达到 265°, 延长焙烘时间到 3.5min 时, DWRA 变化不大。这是由于 PMS 羧基反应性较高,在较短焙烘时间内就能在纤维素大分子间形成较好的交联,因此延长焙烘时间并不能提高整理品抗皱性。由表 2-6 可知,随着焙烘时间延长,整理品 BSR 逐渐减小,当焙烘时间超过 3min 时,整理品 BSR 不足 60%。这是由于随着焙烘时间的延长,酯交联和热分解引起的棉整理品断裂强力损失增大,导致整理品 BSR 下降。综合考虑焙烘时间对棉整理品 DWRA 和 BSR 的影响,故确定焙烘时间为 2.5min。

根据上述整理工艺因素分析,确定 PMS 整理剂对棉织物的最佳抗皱整理工艺为:PMS 用量 15%,整理液 pH 值 3、焙烘温度 185°C、焙烘时间 2.5mi、且不加 SHP。经该最佳工艺整理的棉整理品 DWRA 为 265°,比原布提高 105°;BSR 较高,为 62%;白度变化不大,为 83.75% (原布白度为 84.85%)。

在最佳合成和整理工艺条件下进行稳定性实验,其结果如表 2-7 所示:

表 2-7 在最佳工艺条件下的稳定性实验

序号	DWRA/(°)
1	264.4
2	261.8
3	265.9
平均值	264.0

由表 2-7 可知,在最佳合成和整理工艺条件下 PMS 整理剂的棉整理品 DWRA 为 264°,实验结果重现性好。

## 2.4 本章小结

本部分研究得出以下结论:

一、PMS 整理剂的最佳合成工艺条件为:单体摩尔比  $n(\text{MAH}):n(\text{SHP})=1:1.2$ 、聚合温度 85°C、聚合时间 2h、引发剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量 6%。

二、PMS 整理剂对棉织物的最佳抗皱整理工艺为:PMS 用量 15%,整理液 pH 值 3,焙烘温度 185°C,焙烘时间 2.5min,且不加 SHP。

三、采用最佳工艺合成的 PMS 整理剂以及最佳整理工艺对棉织物进行抗皱整理,棉整理品的 DWRA 可达到 264° (比原布提高 104°),BSR 为 62%,白度变化不大。

四、MAH/SHP 共聚可得到一种有效的无甲醛抗皱整理剂 PMS。

### 第三章 无甲醛抗皱整理剂 PMIS 的研制及其在棉抗皱整理中的应用工艺研究

#### 3.1 引言

衣康酸（亚甲基丁二酸，IA）是一种用途极为广泛的不饱和有机酸。由于 IA 分子中有一个 C=C 和两个羧基，而且 C=C 与一个羧基呈共轭关系，决定了它具有很强的反应能力和广阔的应用范围<sup>[43]</sup>。在纺织助剂领域，它是应用于织物抗皱整理的一种重要的多元羧酸，适用于在位聚合和先聚合后整理两种工艺。目前，研究人员大多采用 MA 与 IA 复配对棉织物进行抗皱整理<sup>[20,28]</sup>，并取得了较好的抗皱整理效果，文献资料显示：采用 MA 与 IA 复配对棉织物的抗皱整理效果要优于单独使用 MA 的抗皱效果<sup>[4]</sup>。也有研究人员采用先将 MA 与 IA 共聚、再对织物进行整理的工艺，目前该工艺主要应用于柞丝绸及亚麻<sup>[44-45]</sup>。

本文在参考相关资料的基础上，为提高整理剂的抗皱效果，在 MAH 和 SHP 的反应体系中加入 IA，以过硫酸铵（APS）为引发剂，采用水相聚合方法，合成了无甲醛抗皱整理剂 PMIS。本章拟首先通过分析主要合成工艺因素：单体摩尔比  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})$ 、聚合温度、聚合时间及引发剂 APS 用量对棉整理品 DWRA 的影响，来优化 PMIS 合成工艺条件；然后通过分析主要整理工艺因素：PMIS 用量，SHP 用量、整理液 pH 值，焙烘温度及焙烘时间对棉整理品 DWRA 的影响，来优化 PMIS 对棉织物的抗皱整理工艺。

#### 3.2 实验部分

##### 3.2.1 实验材料、药品及仪器

###### 3.2.1.1 实验材料

14.6×14.6×524×283.5 (40<sup>s</sup>×40<sup>s</sup>×133×72) 全棉府绸

###### 3.2.1.2 实验药品

马来酸酐（MAH，工业级，由江苏钟腾化工有限公司提供）；衣康酸（IA，工业级，由韦格化工矿物公司提供）；次亚磷酸钠（SHP，分析纯，由太仓美达试剂有限公司提供）；过氧化氢（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，分析纯，由上海远大过氧化物有限公司提供）；过硫酸铵（APS，分析纯，由无锡展望化工试剂有限公司提供）；渗透剂 JFC（工业级，由江苏海安石油

化工厂提供); 氢氧化钠 (分析纯, 由杭州高晶精细化工有限公司提供)。

### 3.2.1.3 实验仪器

仪器	型号	生产企业
恒温水浴锅	CS501	上海阳光实验仪器有限公司
电动搅拌器	JJ-1	江苏金坛市环宇科学仪器厂
pH 计	PHS-3C	上海精密科学仪器有限公司
轧车	P-A1	新瑞开发科技有限公司
连续式织物定形烘干机	M-6	新瑞开发科技有限公司
全自动激光织物折皱弹性测试仪	YG541E	宁波纺织仪器厂
电子织物强力机	YG065	莱州市电子仪器有限公司
荧光白度计	WSD-3U	北京康光仪器有限公司

## 3.2.2 实验及测试方法

### 3.2.2.1 PMIS 的合成工艺

将一定量的 MAH、IA、SHP 和水加入 250mL 四口瓶中, 搅拌混合均匀, 升温至一定反应温度, 在一定时间内均匀滴加引发剂水溶液。滴加后, 保温一定时间结束反应, 得到的微绿色透明粘稠液体即为 PMIS。

### 3.2.2.2 棉织物的抗皱整理工艺

配制整理液[整理剂+0.1g/L JFC, 调节 pH 值]→浸轧(二浸二轧, 轧余率 90%)→预烘(85℃×2min)→焙烘。

### 3.2.2.3 测试方法

#### 1. 干折皱回复角

参照 GB/T3819-1997《纺织品织物折痕回复性的测定—回复角法》测试。

#### 2. 断裂强力

参照 GB/T3923.1-1997《纺织品织物拉伸性能—第一部分: 断裂强力和断裂伸长率的测定—条样法》测试。

#### 3. 白度

参照 GB/T8424.2-2001《纺织品色牢度试验相对白度的仪器评定方法》测试。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 PMIS 整理剂的合成工艺研究

##### 3.3.1.1 引发剂的种类和用量

文献资料显示,在 MA、IA 共聚体系中,当  $n(\text{MA}):n(\text{IA}) = 1:1$ 、聚合温度  $85^\circ\text{C}$ 、聚合时间(引发剂滴加时间+保温时间) 3h 时,整理品一般具有较好的抗皱整理效果<sup>[4,44]</sup>。初步实验发现,在 MAH、SHP 共聚体系中引入 IA,采用  $30\%\text{H}_2\text{O}_2$  为引发剂(引发剂用量 6%),聚合产物中有大量沉淀。为此,实验首先比较了  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 APS 对该共聚体系的引发效果。

在  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})=1:1:1.2$ , 聚合温度  $85^\circ\text{C}$ , 聚合时间 3h 的合成条件下,设计引发剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 APS 的不同用量对聚合物外观的影响实验,结果如表 3-1 所示。

表 3-1 不同引发剂及其用量对聚合物外观的影响

引发剂	聚合物外观
6% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	无色、大量沉淀
9% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	无色、大量沉淀
12% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	无色、大量沉淀
6% (APS)	微绿、透明
9% (APS)	微绿、透明
12% (APS)	微绿、透明

注: APS 用量为相对聚合单体质量。

由表 3-1 可知,在 MAH、IA 和 SHP 聚合体系中,若采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  为引发剂,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量从 6% 增加到 12% 时,聚合产物中都有大量沉淀;若采用 APS 作为引发剂,当 APS 用量从 6% 增加到 12% 时,聚合物均为微绿、透明、均匀、粘稠液体。故选用 APS 为引发剂。

在  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})=1:1:1.2$ 、聚合温度为  $85^\circ\text{C}$ 、聚合时间 3h 的合成条件下,研究引发剂 APS 用量对棉整理品 DWRA 的影响,结果如图 3-1 所示。

由图 3-1 可知,当引发剂用量  $<12\%$  时,随着引发剂用量的增加,棉整理品 DWRA 逐渐增大;当引发剂用量  $=12\%$  时,棉整理品 DWRA 最大;当引发剂用量  $>12\%$  时,随着引发剂用量的增加,棉整理品 DWRA 逐渐减小。这是由于当引发剂用量  $<12\%$  时,聚合体系中活性中心较少,在相同的聚合工艺条件下,聚合物的分子量就大,使得聚合物分子不易

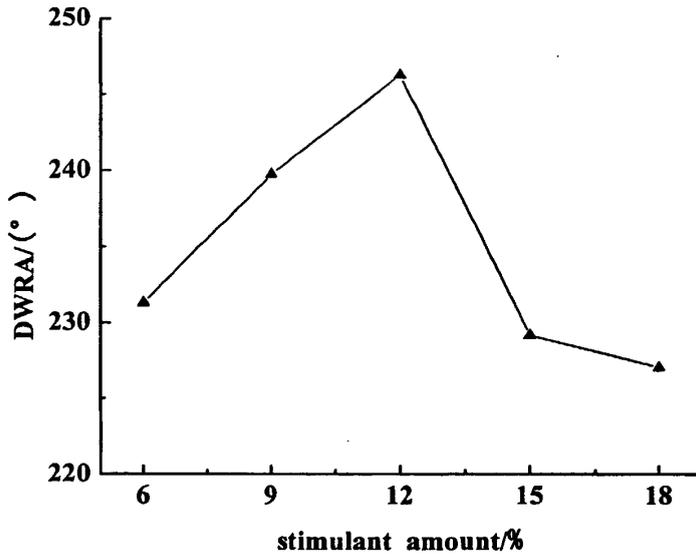


图 3-1 引发剂 APS 用量对棉整理品 DWRA 的影响

进入棉纤维内部或纤维中较小的孔隙，且聚合物脱水后形成的酸酐移动性较差，与羟基反应的几率减小，导致棉整理品 DWRA 较小；引发剂用量 $>12\%$ 时，因聚合体系活性中心较多，所以聚合物分子量较小，使得聚合物分子不能在棉纤维素大分子之间形成有效的交联，以致棉整理品抗皱性下降。因此选取引发剂 APS 用量为  $12\%$ ，此时整理品 BSR 为  $70\%$ 。

### 3.3.1.2 单体摩尔比

实验中固定 MAH 用量，通过研究 IA 和 SHP 的用量对棉整理品 DWRA 的影响来确定单体最佳摩尔比。

#### 1. IA 用量

在  $n(\text{MAH}):n(\text{SHP})=1:1.2$ 、聚合温度  $85^\circ\text{C}$ 、聚合时间  $3\text{h}$ 、引发剂 APS 用量  $12\%$  的合成条件下，通过调整 IA 的用量来设计不同的单体摩尔比  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})$  对棉整理品 DWRA 的影响实验，结果如图 3-2 所示。

为便于分析，在该合成条件下以  $1:X:1.2$  表示  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})$ 。由图 3-2 可知，当 IA 用量  $X<1$  时，随着 IA 用量的增加，棉整理品 DWRA 逐渐增大，当 IA 用量  $X=1$  时，棉整理品 DWRA 最大，当 IA 用量  $X>1$  时，随着 IA 用量的增加，棉整理品 DWRA 逐渐减小。这是由于在相同的聚合工艺条件下，适当增加聚合体系中 IA 的用量，可增强聚合物对棉纤维素纤维分子的酯化交联能力，从而提高棉整理品的抗皱性；当 IA 用量过大时，可能会产生相反的结果，导致整理品抗皱性降低。所以实验选取 IA 的用量满足  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})=1:1:1.2$ 。

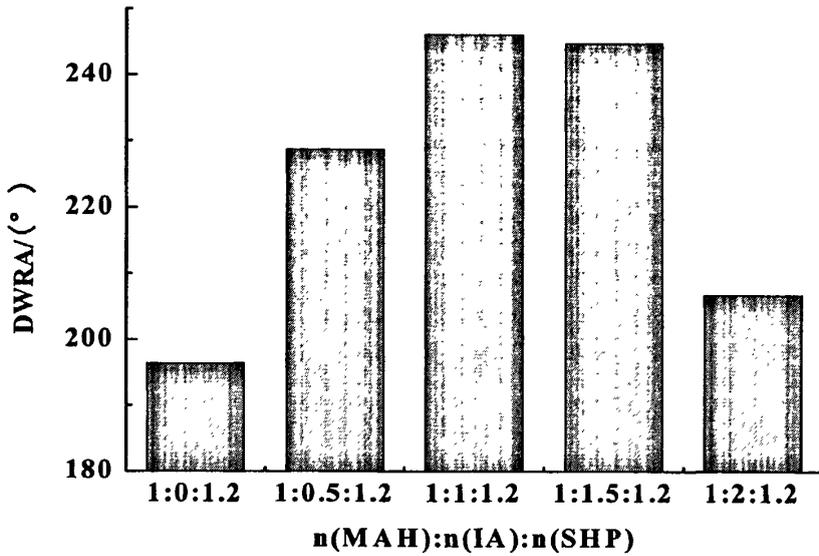


图 3-2 IA 用量对棉整理品 DWRA 的影响

## 2. SHP 用量

在  $n(\text{MAH}):n(\text{IA})=1:1$ ，聚合温度  $85^\circ\text{C}$ 、聚合时间 3h、引发剂 APS 用量 12% 的合成条件下，通过调整 SHP 的用量来设计不同的单体摩尔比  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})$  对棉整理品 DWRA 的影响实验，结果如图 3-3 所示。

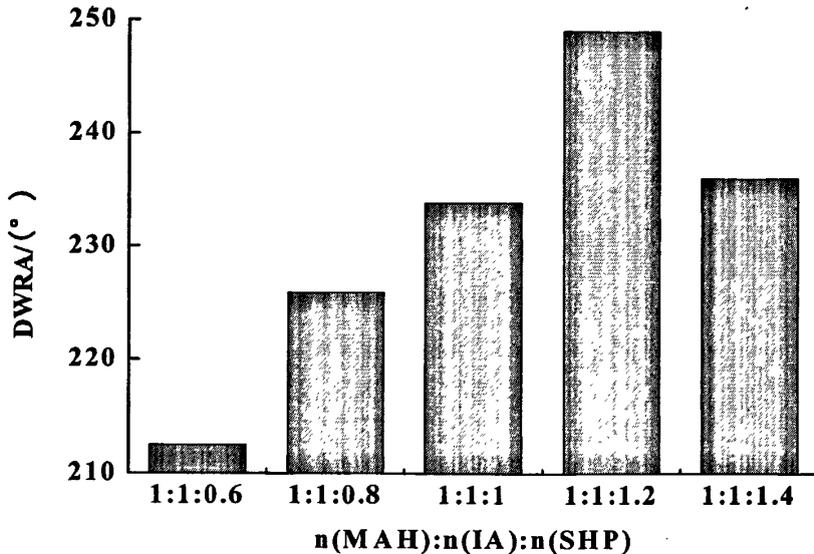


图 3-3 SHP 用量对棉整理品 DWRA 的影响

为便于分析，在该合成条件下以  $1:1:Y$  表示  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})$ 。由图 3-3 可知，当 SHP 用量  $Y < 1.2$  时，随着 SHP 用量的增加，棉整理品 DWRA 逐渐增大，当 SHP 用量  $Y = 1.2$  时，棉整理品 DWRA 最大，当 SHP 用量  $Y > 1.2$  时，随着 SHP 用量的增加，棉

整理品 DWRA 减小。这是由于 SHP 用量较少时,生成聚合物中磷基结构较少,以致在整理过程中只有较少的羧基能脱水成酐,导致整理品上酯交联的量较少,最终使得棉整理品抗皱性欠佳。随着 SHP 用量的增大,聚合物中磷基结构增多,并最终提高棉整理品的抗皱性。但反应体系中 SHP 用量过大,则 MAH 和 IA 的用量过小,使得聚合物中对棉织物起交联作用的羧酸含量显著减少,以致棉整理品的抗皱性降低。因此,实验选取 SHP 的用量满足  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})=1:1:1.2$ 。

综合考虑 IA 和 SHP 用量对棉整理品 DWRA 的影响,实验选取单体摩尔比  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})=1:1:1.2$ 。

### 3.3.1.3 聚合温度

在  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})=1:1:1.2$ 、聚合时间 3h、引发剂 APS 用量 12% 的合成条件下,研究聚合温度对棉整理品 DWRA 的影响,其结果如图 3-4 所示。

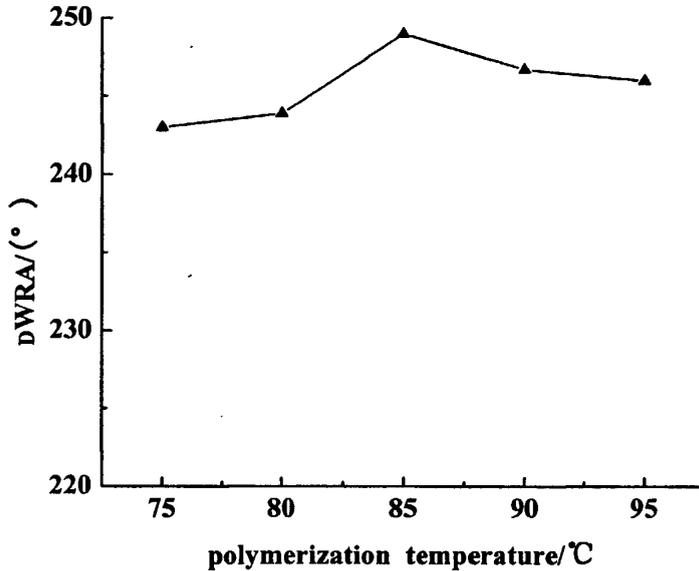


图 3-4 聚合温度对棉整理品 DWRA 的影响

由图 3-4 可知,当聚合温度  $<85^{\circ}\text{C}$  时,随着聚合温度升高,棉整理品 DWRA 逐渐增大;当聚合温度  $=85^{\circ}\text{C}$  时,棉整理品 DWRA 最大;当聚合温度  $>85^{\circ}\text{C}$  时,随着聚合温度升高,棉整理品 DWRA 逐渐减小。这可能是由于升高聚合温度有利于聚合反应的进行,从而反应目标产物增多;但如果聚合温度过高,会导致副反应明显增加。因此选取聚合温度在  $85^{\circ}\text{C}$  左右,此时整理品 BSR 为 70%。

### 3.3.1.4 聚合时间

通过研究引发剂滴加时间和保温时间对棉整理品 DWRA 的影响,来确定聚合时间(引发剂滴加时间+保温时间)。

### 1. 引发剂滴加时间

在  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})=1:1:1.2$ 、聚合温度  $85^\circ\text{C}$ 、保温时间  $2\text{h}$ 、引发剂 APS 用量  $12\%$  的合成条件下, 研究引发剂滴加时间对棉整理品 DWRA 的影响, 结果如图 3-5 所示。

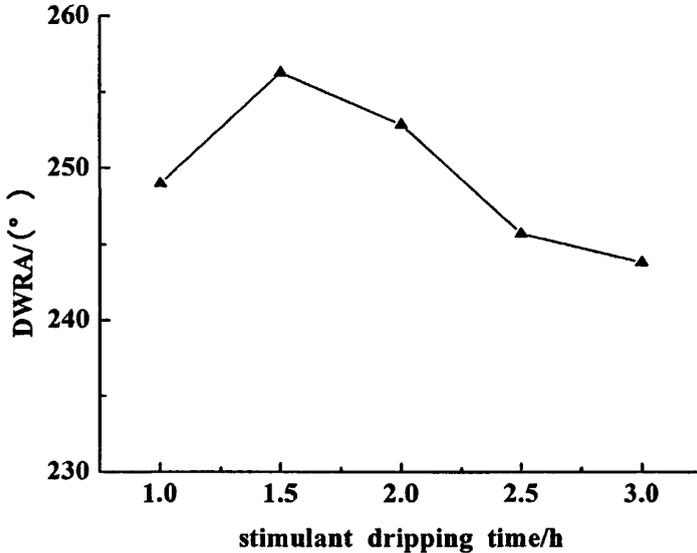


图 3-5 引发剂滴加时间对棉整理品 DWRA 的影响

由图 3-5 可知, 当引发剂滴加时间  $<1.5\text{h}$  时, 随着引发剂滴加时间的延长, 棉整理品 DWRA 增大; 当引发剂滴加时间  $=1.5\text{h}$  时, 棉整理品 DWRA 最大; 继续延长滴加时间, 棉整理品 DWRA 逐渐减小。这是由于随着引发剂滴加时间延长, 聚合体系中自由基浓度逐渐减小, 生成聚合物分子量逐渐增大<sup>[18]</sup>, 最终影响棉整理品的抗皱性。当引发剂滴加时间  $=1.5\text{h}$  时, 聚合物分子既能较好地渗入到棉纤维内部, 且脱水后形成的环酐移动性也较好, 又能在棉纤维素大分子之间形成有效的交联, 因此棉整理品抗皱性最好。所以选取引发剂滴加时间为  $1.5\text{h}$ 。

### 2. 保温时间

在  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})=1:1:1.2$ 、聚合温度  $85^\circ\text{C}$ 、引发剂滴加时间  $1.5\text{h}$ 、引发剂 APS 用量  $12\%$  的合成条件下, 研究保温时间对棉整理品 DWRA 的影响, 结果如图 3-6 所示。

由图 3-6 可知, 当保温时间从  $0.5\text{h}$  延长到  $1\text{h}$  时, 棉整理品 DWRA 从  $244.0^\circ$  增大到  $256.3^\circ$ , 增幅较大; 当保温时间  $>1\text{h}$  时, DWRA 增大不明显。这是由于延长保温时间可提高单体转化率, 从而使得反应产物中聚马来酸的含量增加, 棉整理品 DWRA 增大。当保

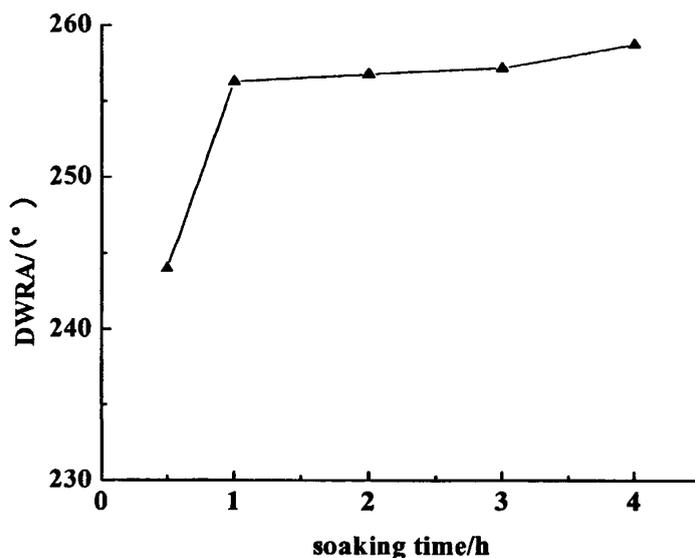


图 3-6 保温时间对棉整理品 DWRA 的影响

保温时间 $<1\text{h}$ 时，聚合体系中未反应单体较多，发生的聚合反应也较多，因此单体转化率提高较快，最终使得棉整理品 DWRA 显著增大；当保温时间 $>1\text{h}$ 时，由于反应液中单体量已明显减少，所以单体转化率提高不大，反应产物中聚马来酸的量增加较少，导致棉整理品抗皱性变化不大。由此可知，当保温时间为  $1\text{h}$  时，单体转化率已达到较高水平，所以选取保温时间为  $1\text{h}$ 。

综合考虑引发剂滴加时间和保温时间对棉整理品 DWRA 的影响，确定聚合时间为  $2.5\text{h}$ ，此时整理品 BSR 为  $69\%$ 。

根据上述合成工艺因素分析，确定 PMIS 整理剂的合成工艺为：单体摩尔比  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})=1:1:1.2$ 、聚合温度  $85^\circ\text{C}$ 、聚合时间  $2.5\text{h}$ 、引发剂 APS 用量  $12\%$ 。

### 3.3.2 PMIS 整理剂在棉抗皱整理中的应用工艺研究

#### 3.3.2.1 PMIS 用量

在整理液 pH 值为 3，焙烘温度  $175^\circ\text{C}$ ，焙烘时间  $2\text{min}$  的整理条件下，研究 PMIS 用量对棉整理品 DWRA 的影响，结果如图 3-7 所示。

由图 3-7 可知，随着 PMIS 用量的增加，棉整理品 DWRA 逐渐增大，当 PMIS 用量  $<14\%$  时，棉整理品 DWRA 增大较显著，当 PMIS 用量  $>14\%$  时，棉整理品 DWRA 增大不明显，而且实验发现此时整理品手感较差。这是由于当 PMIS 浓度较低时，纤维素分

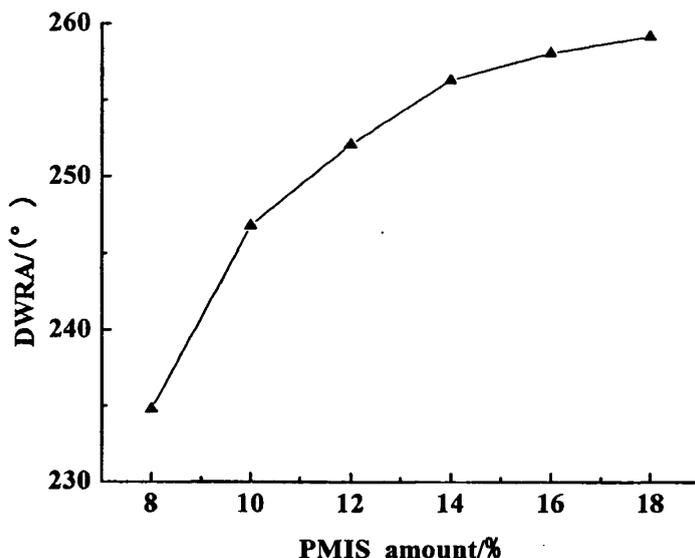


图 3-7 PMIS 用量对棉整理品 DWRA 的影响

子上可参与反应的羟基较多，多羧酸可更有效地与这些羟基发生酯化反应，导致纤维素分子间的交联程度显著提高，从而使得棉整理品 DWRA 增大，增幅也较大。但因为整理剂的浓度偏低，使得棉整理品上形成的酯交联量较少，所以棉整理品 DWRA 并不大。当 PMIS 浓度较高时，由于棉纤维上可被聚马来酸酯化的羟基已显著减少，聚马来酸分子中每一个羧基都和纤维素分子中的羟基竞争反应，造成聚马来酸交联有效性下降，所以棉整理品 DWRA 变化不大；同时由于棉纤维内与纤维素大分子未形成酯化或酯化较少的聚马来酸增多，导致这部分聚马来酸在棉纤维内或纤维间的堆积，从而造成整理品变硬、手感变差；但因为聚马来酸的浓度较高，使得棉整理品上形成的酯交联量较多，所以棉整理品 DWRA 较大。因此选择 PMIS 用量为 14%。

### 3.3.2.2 SHP 用量

在 PMIS 用量 14%，pH 值为 3，焙烘温度 175℃，焙烘时间 2min 的整理条件下，研究 SHP 用量对棉整理品 DWRA 的影响，结果如图 3-8 所示。

图 3-8 表明，整理液中加入 SHP，棉整理品 DWRA 会减小。这是由于 PMIS 的磷基结构在抗皱整理过程中可有效削弱羧基间的氢键作用，使羧酸脱水成酐，之后酸酐与棉纤维素纤维分子发生酯化反应，在棉纤维素大分子间形成交联，提高棉整理品抗皱性。以致于整理过程中加入的 SHP 不能起到催化作用，因此不能提高棉整理品抗皱性。所以整理过程中不再加入 SHP。

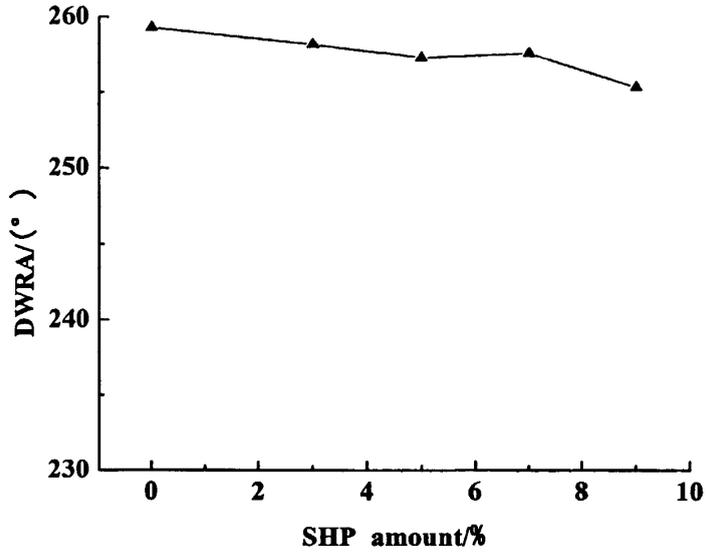


图 3-8 SHP 用量对棉整理品 DWRA 的影响

### 3.3.2.3 整理液 pH 值

在 PMIS 用量 14%，焙烘温度 175℃，焙烘时间 2min 的整理条件下，研究整理液 pH 值对棉整理品 DWRA 的影响，结果如图 3-9 所示。

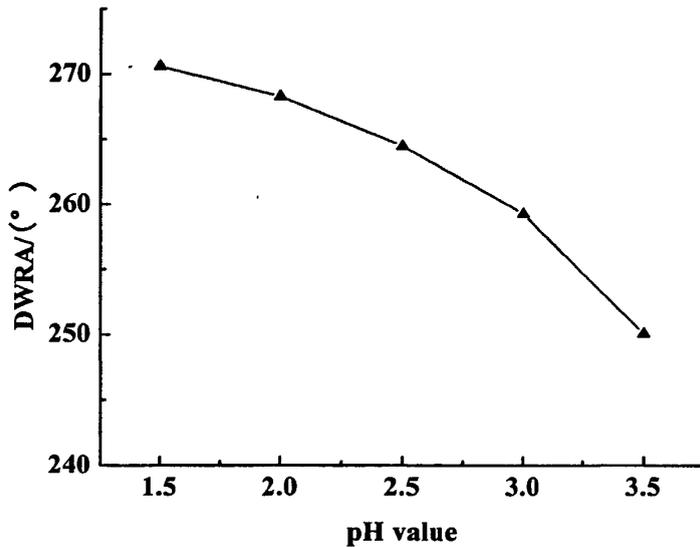


图 3-9 整理液 pH 值对棉整理品 DWRA 的影响

由图 3-9 可知，随着整理液 pH 值的增大，棉整理品 DWRA 逐渐减小。这是由于随着整理液 pH 值的增大，整理液中的羧酸逐渐转化为羧酸盐，而羧酸盐不易脱水形成环酐，导致棉整理品上酯交联的量减少，进而降低了棉整理品的抗皱性。另外整理液的酸性易造成棉织物解聚，对棉整理品的断裂强力影响较大。实验发现，当整理液 pH 值为 2.5 和 3.0

时, 整理品 BSR 分别为 57% 和 69%。综合考虑 pH 值对棉整理品 DWRA 和断裂强力的影响, 选择 pH 值为 3。

### 3.3.2.4 焙烘温度

在 PMIS 用量 14%, 整理液 pH 值 3, 焙烘时间 2min 的整理条件下, 研究焙烘温度对棉整理品 DWRA 的影响, 结果如图 3-10 所示。

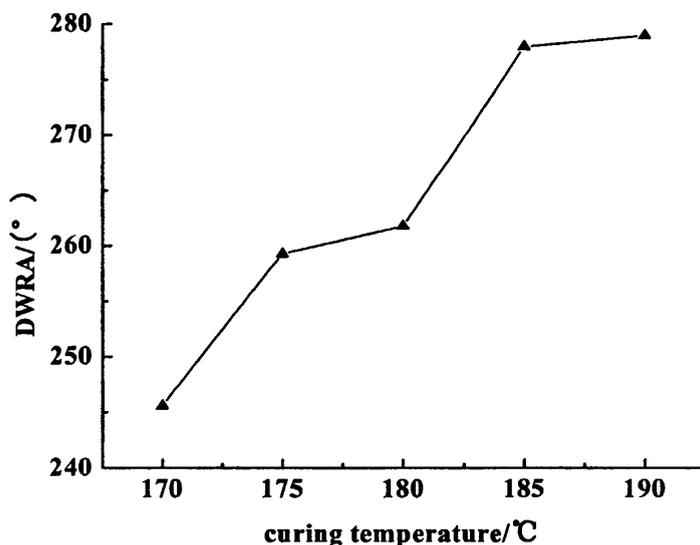


图 3-10 焙烘温度对棉整理品 DWRA 的影响

由图 3-10 可知, 随着焙烘温度升高, 棉整理品的 DWRA 逐渐增大。当焙烘温度从 170 °C 升高到 185 °C 时, 棉整理品 DWRA 从 245.6° 增大到 278°, 提高 32.4°; 继续升高焙烘温度到 190 °C, 棉整理品 DWRA 变化不大。这是由于随着焙烘温度的升高, 聚马来酸的酯化反应能力增强, 使得聚合物与纤维素大分子的酯化反应增多, 纤维素大分子间交联程度增大, 从而提高棉整理品的抗皱性。此外, 由于焙烘过程中产生的酯交联造成棉纤维内部的应力集中以及棉纤维的受热分解使得焙烘温度对棉整理品断裂强力影响较大, 当焙烘温度为 185 °C 和 190 °C 时, 棉整理品 BSR 分别为 64% 和 61%。综合考虑焙烘温度对棉整理品 DWRA 和断裂强力的影响, 选择焙烘温度为 185 °C。

### 3.3.2.5 焙烘时间

在 PMIS 用量 14%, 整理液 pH 值 3, 焙烘温度 185 °C 的整理条件下, 焙烘时间对棉整理品 DWRA 的影响如图 3-11 所示。

由图 3-11 可知, 当焙烘时间从 1.5min 延长到 2.0min 时, 棉整理品 DWRA 提高约 19°; 之后, 随着焙烘时间的延长, 棉整理品 DWRA 逐渐减小。这是由于 PMIS 整理剂羧基反应性较高, 在较短焙烘时间 (1.5-2min) 内就能在纤维素大分子间形成较好的

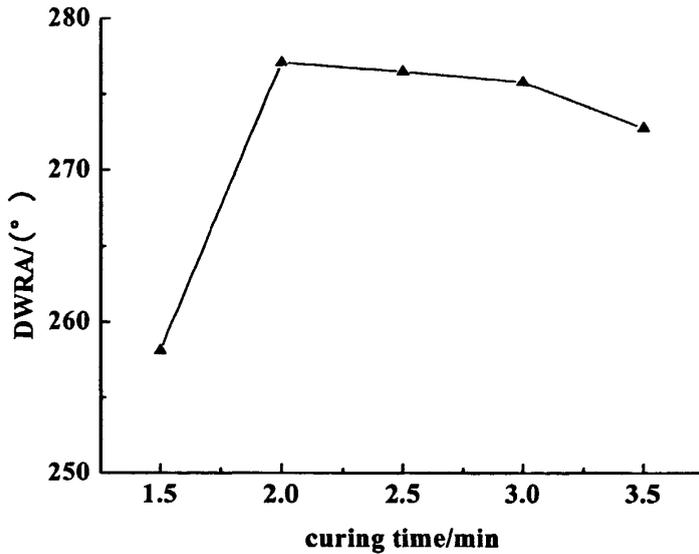


图 3-11 焙烘时间对棉整理品 DWRA 的影响

交联，因此延长焙烘时间并不能提高整理品抗皱性。焙烘时间对棉整理品断裂强力的影响与焙烘温度相似，当焙烘时间为 2min 时，棉整理品 BSR 为 64%，由于延长焙烘时间并不能有效提高棉整理品的 DWRA，且会使断裂强力损失更多，故选择焙烘时间为 2min。此时棉整理品 DWRA 为 278°，断裂强力保留率为 64%，白度为 80.44%（原布白度为 84.85%），较原布稍有下降。

根据上述整理工艺因素分析，确定 PMIS 整理剂对棉织物的最佳抗皱整理工艺为：PMIS 用量 14%，整理液 pH 值 3、焙烘温度 185℃、焙烘时间 2.5min、且不加 SHP。经该最佳工艺整理的棉整理品 DWRA 为 278°，比原样提高 118°；BSR 较高，为 64%；白度稍有下降，为 80.44%（原布白度为 84.85%）。

在最佳合成和整理工艺条件下进行平行实验，其结果如表 3-2 所示：

表 3-2 在最佳工艺条件下的稳定性实验

序号	DWRA/(°)
1	278.0
2	277.1
3	273.4
平均值	276.2

由表 3-2 可知，在最佳合成和整理工艺条件下，无甲醛抗皱整理剂 PMIS 的棉整理品 DWRA 为 276.2°，表明实验结果的重现性好。

### 3.4 本章小结

本部分研究得出以下结论：

一、PMIS 整理剂的最佳合成工艺条件为：单体摩尔比  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})=1:1:1.2$ 、聚合温度  $85^{\circ}\text{C}$ 、聚合时间 2.5h、引发剂 APS 用量 12%。

二、PMIS 整理剂对棉织物的最佳抗皱整理工艺为：PMIS 用量 14%，整理液 pH 值 3，焙烘温度  $185^{\circ}\text{C}$ ，焙烘时间 2min，且不加 SHP。

三、采用最佳工艺合成的 PMIS 整理剂以及最佳整理工艺对棉织物进行抗皱整理，其整理品的 DWRA 为  $276^{\circ}$ ，比原布提高  $116^{\circ}$ ；BSR 较高，为 64%；白度稍有下降。

四、在 MAH/SHP 共聚体系中加入 IA 可进一步提高棉整理品的抗皱性。

## 第四章 PMS 和 PMIS 整理剂及其棉整理品的性能研究

### 4.1 引言

了解助剂的性能指标,有助于加深对助剂的认识。抗皱整理剂与纤维素纤维的酯化交联反应在提高整理品抗皱性能的同时,也会对整理品的其它性能产生影响,如断裂强力、撕破强力、白度和柔软度等。另外,评定整理品的抗皱性除了采用 DWRA 外,还采用外观平整度(DP 级)、湿折皱回复角和耐洗性等等。由此可知,要评定棉整理品的质量,需要综合考虑各项指标。为此,本章首先对 PMS 和 PMIS 整理剂的含固量、pH 值等性能指标进行了研究,然后通过测试 PMS 和 PMIS 棉整理品的抗皱性、物理机械性能、白度和耐洗性等,并与 BTCA 进行比较,分析了 PMS 和 PMIS 棉整理品的综合性能。

### 4.2 实验部分

#### 4.2.1 实验材料、药品及仪器

##### 4.2.1.1 实验材料

14.6×14.6×524×283.5 (40<sup>s</sup>×40<sup>s</sup>×133×72) 全棉府绸

##### 4.2.1.2 实验药品

马来酸酐(MAH,工业级,由江苏钟腾化工有限公司提供);衣康酸(IA,工业级,由韦格化工矿物公司提供);丁烷四羧酸(BTCA,98%,由广州德美精细化工股份有限公司提供);次亚磷酸钠(SHP,分析纯,由太仓美达试剂有限公司提供);过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,分析纯,由上海远大过氧化物有限公司提供);过硫酸铵(APS,分析纯,由无锡展望化工试剂有限公司提供);渗透剂(JFC,工业级,由江苏海安石油化工厂提供);氢氧化钠(分析纯,由杭州高晶精细化工有限公司提供);ECE 标准洗涤剂(分析纯,由杭州汇普化工仪器有限公司提供)。

##### 4.2.1.3 实验仪器

#### 4.2.2 实验及测试方法

##### 4.2.2.1 实验方法

###### 1.PMS 整理剂的合成及其对棉的抗皱整理

仪器	型号	生产企业
恒温水浴锅	CS501	上海阳光实验仪器有限公司
电动搅拌器	JJ-1	江苏金坛市环宇科学仪器厂
pH计	PHS-3C	上海精密科学仪器有限公司
轧车	P-A1	新瑞开发科技有限公司
连续式织物定形烘干机	M-6	新瑞开发科技有限公司
电子织物强力机	YG065	莱州市电子仪器有限公司
荧光白度计	WSD-3U	北京康光仪器有限公司
精密天平	ARA-520	奥豪斯公司
毛细管效应测定仪	YG(B)871	温州大荣纺织标准仪器厂
电子硬挺度仪	LLY-01B	莱州市电子仪器有限公司
洗衣机	XPB65-0523S	海尔集团
烘干机	NH45-19T	松下电器(中国)有限公司

将一定量的 MAH 和 SHP 按摩尔比 1:1.2 加入 250mL 四口瓶中，再加入一定量水，搅拌混合均匀，升温至 85℃ 温度，在 1h 内均匀滴加 6% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 水溶液，之后保温 1h 结束反应，得到 PMS 整理剂。

配制整理液[15%PMS 整理剂+0.1g/L JFC, 调节 pH 值 3]→浸轧(二浸二轧, 轧余率 90%)→预烘(85℃×2min)→焙烘(185℃×2.5min)。

## 2. PMIS 整理剂的合成及其对棉的抗皱整理

将一定量的 MAH、IA、和 SHP 按摩尔比 1:1:1.2 加入 250mL 四口瓶中，再加入一定量水，搅拌混合均匀，升温至 85℃ 温度，在 1.5h 内均匀滴加 12% 的 APS 水溶液，之后保温 1h 结束反应，得到 PMIS 整理剂。

配制整理液[14%PMIS 整理剂+0.1g/L JFC, 调节 pH 值 3]→浸轧(二浸二轧, 轧余率 90%)→预烘(85℃×2min)→焙烘(185℃×2min)。

### 4.2.2.2 测试方法

#### 1. 干折皱回复角

参照 GB/T3819-1997《纺织品织物折痕回复性的测定—回复角法》测试。

#### 2. 湿折皱回复角

试样放入 2g/L 的平平加 O 溶液 1500mL，保持温度 40℃，浸渍 15min。取出后，将试样平展于事先伏在层压板上的滤纸之间，随即用 1kg 重的金属辊在滤纸上轻轻来回滚动一

次，挤出过剩水，此后参照 GB/T3819-1997《纺织品织物折痕回复性的测定—回复角法》测试。

### 3.外观平整度（DP 级）

参照 GB/T 13769-1992《纺织品—耐久压烫织物经家庭洗涤和干燥后外观的评定方法》测试。

### 4.断裂强力

参照 GB/T3923.1-1997《纺织品 织物拉伸性能第 1 部分：断裂强力和断裂伸长率的测定—条样法》测试。

### 5.撕破强力

参照 GB/T 3917.3-1997《纺织品 织物撕破性能第 3 部分：梯形试样撕破强力的测定》测试。

### 6.白度

参照 GB/T8424.2-2001《纺织品色牢度试验相对白度的仪器评定方法》测试。

### 7.硬挺度

参照 GB/T 7689.4-2001《增强材料 机织物试验方法第 4 部分：弯曲硬挺度的测定》测试。

### 8.毛细效应

参照 FZ/T 01071-1999《纺织品毛细效应试验方法》测试。

### 9.耐洗性

ECE 标准洗涤剂 2g/L，洗涤温度 40℃，浴比 1:30，洗涤时间 15min/次。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 PMS 和 PMIS 整理剂的性能研究

PMS 和 PMIS 整理剂的性能如表 4-1 所示：

由表 4-1 可知：PMS 和 PMIS 整理剂均为含固量 40%，易溶于水的透明粘稠液体。但颜色稍有区别，PMS 和 PMIS 分别为无色和微绿色；pH 值差别较大，PMS 和 PMIS 分别在 2.0~2.2 和 1.3~1.5 之间。

表 4-1 PMS 和 PMIS 整理剂的性能

技术指标	PMS	PMIS
外观	无色透明粘稠液体	微绿透明粘稠液体
含固量	40%	40%
pH 值	2.0~2.2	1.3~1.5
溶解性	易溶于水	易溶于水

### 4.3.2 PMS 和 PMIS 棉整理品的综合性能研究

#### 4.3.2.1 抗皱性

DWRA 和 DP 级是表征整理品抗皱性的两个重要指标: DWRA 反映织物在一个恒定的环境中(干态或湿态)经加压之后的回复性能,是织物较快的折皱回复性;DP 级则反映织物洗涤时的耐折皱性和干燥时的折皱回复性<sup>[46]</sup>。

棉织物经过抗皱整理后都能提高抗皱性能,但随着交联工艺的不同,整理品具有不同的干湿抗皱性。经过干态轧、烘、焙工艺整理后,织物有优良的干抗皱性,但湿态时的抗皱性较差。这是由于干态交联时,棉纤维内侧序度较高的区域并未实现交联,当整理品润湿后,水分子进入并破坏了这部分区域的氢键,使得这些区域的纤维发生变形,以致棉整理品抗皱性能下降,所以经该工艺整理后,棉整理品在湿态的抗皱性不如干态的抗皱性<sup>[3]</sup>。经测试:棉原布和 PMS、PMIS、BTCA 的整理品的 DWRA、湿折皱回复角(WWRA)及 DP 级如表 4-2 所示。

表 4-2 棉原布及整理品的 DWRA、湿 WRA 和 DP 级

测试项目	原布	BTCA 整理品	PMS 整理品	PMIS 整理品
DWRA/(°)	160	271	264	276
WWRA/(°)	151	249	221	241
DP 级	2.0	4.0	4.0	4.0

注: 1. BTCA 的整理工艺为: BTCA 6%; SHP 4%; pH 为 3, 预烘 80℃×3min; 焙烘 180℃×2min。

2. DP 级为 5 次家庭洗涤后测试。

从表 4-2 可知,就整理品 DWRA 而言,PMIS 最大,为 276°,与原布相比提高 116°,其次为 BTCA,PMS 整理品相对较小。就整理品 WWRA 而言,BTCA 最大,其次为 PMIS,PMS 整理品最小。三种整理品经 5 次洗涤后,DP 级相同,都为 4.0 级。由此可

知, PMIS 整理品抗皱性与 BTCA 较为接近, PMS 整理品的抗皱性稍差。

#### 4.3.2.2 物理机械性能

棉织物经多元羧酸整理后, 其断裂强力和撕破强力都会有所下降, 这主要是由于酸性整理液使棉纤维解聚以及棉纤维与多羧酸形成的酯交联限制了纤维大分子的移动性, 在纤维内造成应力集中, 从而使得棉纤维的断裂强力和断裂伸长率减小, 并最终导致纱线和织物强力下降<sup>[42]</sup>。PMS、PMIS、BTCA 棉整理品的断裂强力和撕破强力如表 4-3 所示。

表 4-3 棉整理品的断裂强力和撕破强力

测试项目	BTCA 整理品	PMS 整理品	PMIS 整理品
断裂强力保留率 (经向) /%	66.7	73.2	68.2
断裂强力保留率 (纬向) /%	60.0	62.3	64.1
撕破强力保留率 (经向) /%	49.4	52.1	49.5
撕破强力保留率 (纬向) /%	45.3	48.7	47.1

从表 4-3 中三种整理品的强力数据可见: 它们的断裂强力损伤不大, 即保留率都在 60% 以上, 且 PMS 和 PMIS 棉整理品的损失比 BTCA 的更小; 但撕破强力损失较大, 即撕破强力保留率只有 45% 以上, 因此可考虑在整理液中添加柔软剂。

#### 4.3.2.3 白度

棉原布和 PMS、PMIS、BTCA 整理品的白度如表 4-4 所示。

表 4-4 棉原布及整理品的白度

测试项目	原布	BTCA 整理品	PMS 整理品	PMIS 整理品
白度 /%	84.85	82.83	83.75	80.44

从表 4-4 可知, 与原布相比, PMS、BTCA 整理品的白度下降很小, PMS 整理品要好于 BTCA 整理品, 而 PMIS 整理品白度下降稍大一些, 约 4.4%。

#### 4.3.2.4 耐洗性

家庭洗涤次数与 PMS、PMIS、BTCA 棉整理品抗皱性的关系如图 4-1、表 4-5、4-6 所示。

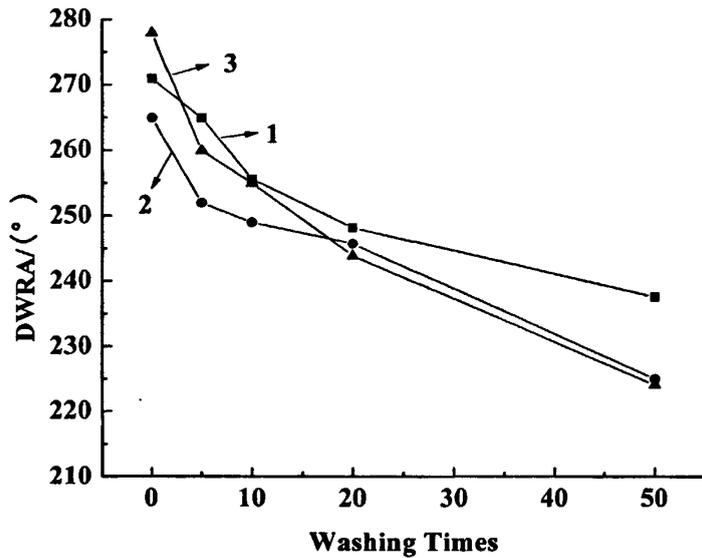


图 4-1 不同整理品洗涤后 DWRA (1: BTCA 整理品; 2: PMS 整理品; 3: PMIS 整理品)

表 4-5 50 次洗涤后棉整理品抗皱性比较

洗涤次数	BTCA 整理品	PMS 整理品	PMIS 整理品
0	271	264	276
50	237.7	225.1	224.2
DWRA 保留率/%	87.7	85.2	81.2

表 4-6 不同整理品洗涤后 DP 级

洗涤次数	BTCA 整理品	PMS 整理品	PMIS 整理品
5	4	4	4
10	4	4	4
20	4	3.8	4
50	3.5	3.5	3.5

注：原布 DP 级为 2 级

图 4-1、表 4-5 表明，三种整理品的 DWRA 都随着洗涤次数的增加而降低，但降低的程度不同。未经洗涤时，PMIS 整理品 DWRA 最大，BTCA 整理品次之，PMS 整理品最小。5 次洗涤后，PMIS 整理品 DWRA 下降较多，低于 BTCA 整理品，但仍大于 PMS 整理品。20 次洗涤后，三种整理品 DWRA 基本保持同一水平。经 50 次洗涤后，BTCA 整理品表

现出较好的耐洗性,与原布相比 DWRA 保留率为 87.7%,PMS 和 PMIS 整理品分别为 85.2%和 81.2%,也能满足要求。

表 4-6 表明,三种整理品经 5-10 次洗涤后 DP 都可达到 4 级;洗涤 20 次后,PMIS、BTCA 整理品 DP 级仍为 4 级,PMS 整理品稍低,为 3.8 级;50 洗涤后,DP 级都为 3.5 级。这说明 PMS 和 PMIS 整理品都具有较好的耐久压烫性能。

#### 4.3.2.5 柔软度和吸水性

织物的柔软度和吸水性可分别用硬挺度和毛效表示,故原布和 PMS、PMIS、BTCA 整理品的硬挺度和毛效如表 4-7 所示。

表 4-7 棉原布及整理品的硬挺度和毛效

测试项目	原布	BTCA 整理品	PMS 整理品	PMIS 整理品
硬挺度/cm	1.97	1.97	2.41	2.26
毛效/cm	8.37	9.4	9.77	9.1

从表 4-7 可知,织物经 BTCA 整理后硬挺度变化不大,经 PMIS 和 PMS 整理后的硬挺度略有升高,说明整理品的柔软度略有下降。从毛效数据可见:三种整理品的吸水性都比原布有所提高,说明多羧酸整理不影响棉布的吸水性。

## 4.4 本章小结

本部分研究得出以下结论:

一、PMS 和 PMIS 整理剂均为含固量 40%,易溶于水的透明粘稠液体;但颜色稍有区别,pH 值差别较大。

二、PMS 和 PMIS 棉整理品均达到较好的抗皱效果,DP 级都为 4 级, DWRA 比原布提高 100° 以上,WWRA 比原布提高 70° 以上。其中,PMIS 整理品的抗皱性能与 BTCA 整理品相当,PMS 整理品的抗皱性能稍差。

三、PMS 和 PMIS 棉整理品的断裂强度下降不大,其保留率均在 60%以上;但撕破强度不理想,其保留率仅在 45%以上,需考虑添加柔软剂。且 PMS 和 PMIS 棉整理品的强力损失均比 BTCA 小。

四、PMS 和 PMIS 棉整理品的白度变化不大,且 PMS 整理品比 BTCA 要小,而 PMIS 整理品比 BTCA 稍大。

五、PMS 和 PMIS 棉整理品的耐洗性较好,经 50 次洗涤后,DP 级仍都保持 3.5 级,且 DWRA 保留率达到 80%以上,与 BTCA 相当。

六、与原布相比, BTCA 整理品的柔软度不变, PMS 和 PMIS 整理品的柔软度略有下降; PMS 和 PMIS 整理品的吸水性都有提高。

## 第五章 PMS 和 PMIS 的分子结构及其棉整理反应机理研究

### 5.1 引言

红外光谱是一种吸收光谱，它是通过测定分子内原子核之间的振动和转动能级跃迁的信息来研究分子结构的，即通过研究红外光谱图中吸收峰频率以及影响吸收峰频率的因素来确定分子中的官能团<sup>[47-48]</sup>。对原样和整理品进行红外光谱分析是研究多元羧酸抗皱整理反应机理的常用方法<sup>[11-12,49-51]</sup>，而对于聚合反应，分析单体和产物的红外光谱，可以推断和验证聚合物分子结构与反应机理。

本章在参考相关资料的基础上，首先对聚合单体 MAH、IA 和 SHP 以及聚合产物 PMS 和 PMIS 进行了 FTIR 分析，推测了 PMS 和 PMIS 的分子结构；之后通过对比 PMS 和 PMIS 的 FTIR 光谱图，分析比较了这两种聚合物的官能团；最后通过对整理前后棉织物的红外光谱分析，验证 PMS 和 PMIS 与棉织物的酯化反应机理。

### 5.2 实验部分

#### 5.2.1 实验材料、药品及仪器

##### 5.2.1.1 实验材料

14.6×14.6×524×283.5 (40<sup>s</sup>×40<sup>s</sup>×133×72) 全棉府绸

##### 5.2.1.2 实验药品

马来酸酐 (MAH, 工业级, 由江苏钟腾化工有限公司提供); 衣康酸 (IA, 工业级, 由韦格化工矿物公司提供); 次亚磷酸钠 (SHP, 分析纯, 由太仓美达试剂有限公司提供); 过氧化氢 (分析纯, 由上海远大过氧化物有限公司提供); 过硫酸铵 (分析纯, 由无锡展望化工试剂有限公司提供); 渗透剂 (JFC, 工业级, 由江苏海安石油化工厂提供); 氢氧化钠 (分析纯, 由杭州高晶精细化工有限公司提供)。

##### 5.2.1.3 实验仪器

仪器	型号	生产企业
恒温水浴锅	CS501	上海阳光实验仪器有限公司
电动搅拌器	JJ-1	江苏金坛市环宇科学仪器厂
pH 计	PHS-3C	上海精密科学仪器有限公司
轧车	P-A1	新瑞开发科技有限公司
连续式织物定形烘干机	M-6	新瑞开发科技有限公司
傅立叶红外光谱仪	Nicolet 5700	尼高力 Nexus 系

## 5.2.2 实验及测试方法

### 5.2.2.1 实验方法

取少量 MAH、IA、SHP、PMS 和 PMIS 烘干备用。

取棉原布、PMS 和 PMIS 的棉整理品以及 0.1mol/L 的 NaOH 溶液处理 2min 的 PMS 和 PMIS 棉整理品各一块，使用流动清水充分洗涤，烘干，之后采用纤维切片器制成切片备用。

### 5.2.2.2 测试方法

采用溴化钾压片法在傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪上测试样品。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 PMS 和 PMIS 整理剂的分子结构研究

#### 5.3.1.1 PMS 整理剂

MAH、SHP 和 PMS 的红外光谱如图 5-1 所示：

在 MAH 红外光谱图中， $3120\text{cm}^{-1}$  处为 C=C-H 结构中 C-H 伸缩振动吸收峰<sup>[48,52]</sup>， $1850\text{cm}^{-1}$  处为 C=O 反对称伸缩振动吸收峰， $1780\text{cm}^{-1}$  处为 C=O 对称伸缩振动吸收峰<sup>[52]</sup>， $1300\sim 1200\text{cm}^{-1}$  处吸收带和  $1060\text{cm}^{-1}$  处吸收峰可能是 C=C-H 中 C-H 面内弯曲振动和 C-O 伸缩振动等的吸收峰<sup>[52-53]</sup>， $696\text{cm}^{-1}$  处为顺式  $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$  中 C-H 面外弯曲振动吸收峰<sup>[48,53]</sup>。在 SHP 红外光谱图中， $2300\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰为 P-H 的伸缩振动吸收峰<sup>[54]</sup>， $1230\sim 1060\text{cm}^{-1}$  处吸收谱带由 P=O、P-O 伸缩振动等的吸收峰形成<sup>[53,55-56]</sup>。在 PMS 红外光谱图中， $3430$

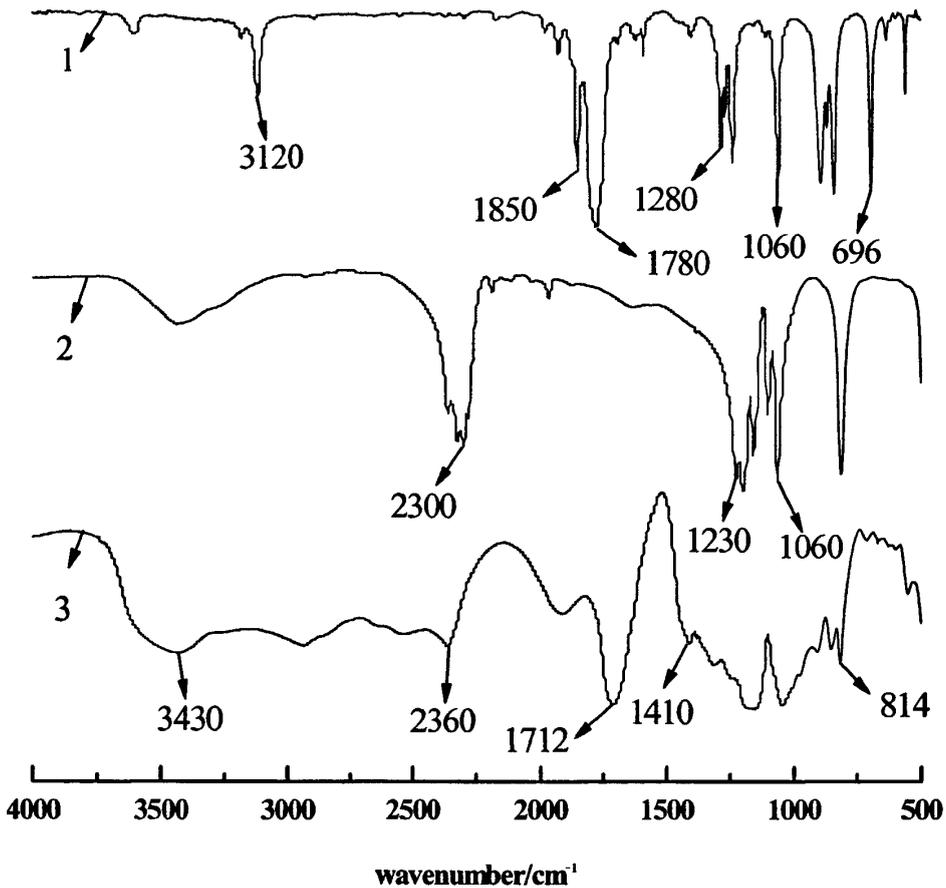


图 5-1 MAH、SHP 和 PMS 红外光谱图 (1: MAH; 2: SHP; 3: PMS)

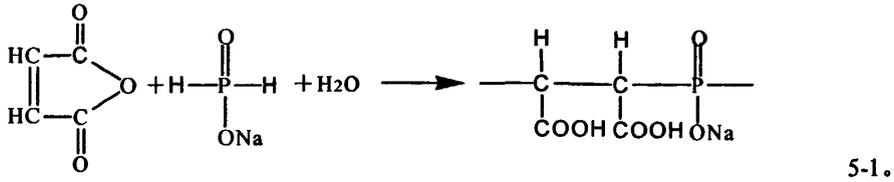
~2360 $\text{cm}^{-1}$  处的吸收谱带由 O-H (羧基)<sup>[47]</sup>、C-H<sup>[101]</sup> 和少量 P-H 的伸缩振动吸收峰形成, 1712 $\text{cm}^{-1}$  处为羧酸中 C=O 伸缩振动吸收峰<sup>[52]</sup>, 1410~814 $\text{cm}^{-1}$  处吸收谱带由 C-H、C-O、P=O 和 P-O 等的吸收峰形成。

对比图 5-1 中 MAH、SHP 和 PMS 的红外光谱发现:

MAH 红外光谱中 3120 $\text{cm}^{-1}$  处 C=C-H 的 C-H 伸缩振动吸收峰和 696 $\text{cm}^{-1}$  处面外弯曲振动吸收峰在 PMS 红外光谱中消失, 表明 C=C 被破坏, 可推测 C=C 因发生聚合反应而消失; SHP 红外光谱中 2300 $\text{cm}^{-1}$  附近的 P-H 伸缩振动吸收峰在 PMS 红外光谱中显著减弱, 表明大量 P-H 被破坏, 这可能是 P-H 因 SHP 参与共聚而消减。红外光谱分析表明 MAH 与 SHP 参与了聚合反应。

MAH 红外光谱图中 1850 $\text{cm}^{-1}$  和 1780 $\text{cm}^{-1}$  处酸酐中 C=O 伸缩振动吸收峰在 PMS 光谱图中变成 1712 $\text{cm}^{-1}$  处羧酸 C=O 伸缩振动吸收峰, 而且 3500~2500 $\text{cm}^{-1}$  处出现羧酸中 O-H 伸缩振动吸收峰, 可推断 PMS 为羧酸。

根据上述对 MAH、SHP 和 PMS 的红外光谱分析, 可推断 PMS 为 MAH/SHP 的共聚产物磷基聚马来酸, 基本的聚合反应如式 5-1 所示:



### 5.3.1.2 PMIS 整理剂

MAH、IA、SHP 和 PMIS 红外光谱如图 5-2 所示:

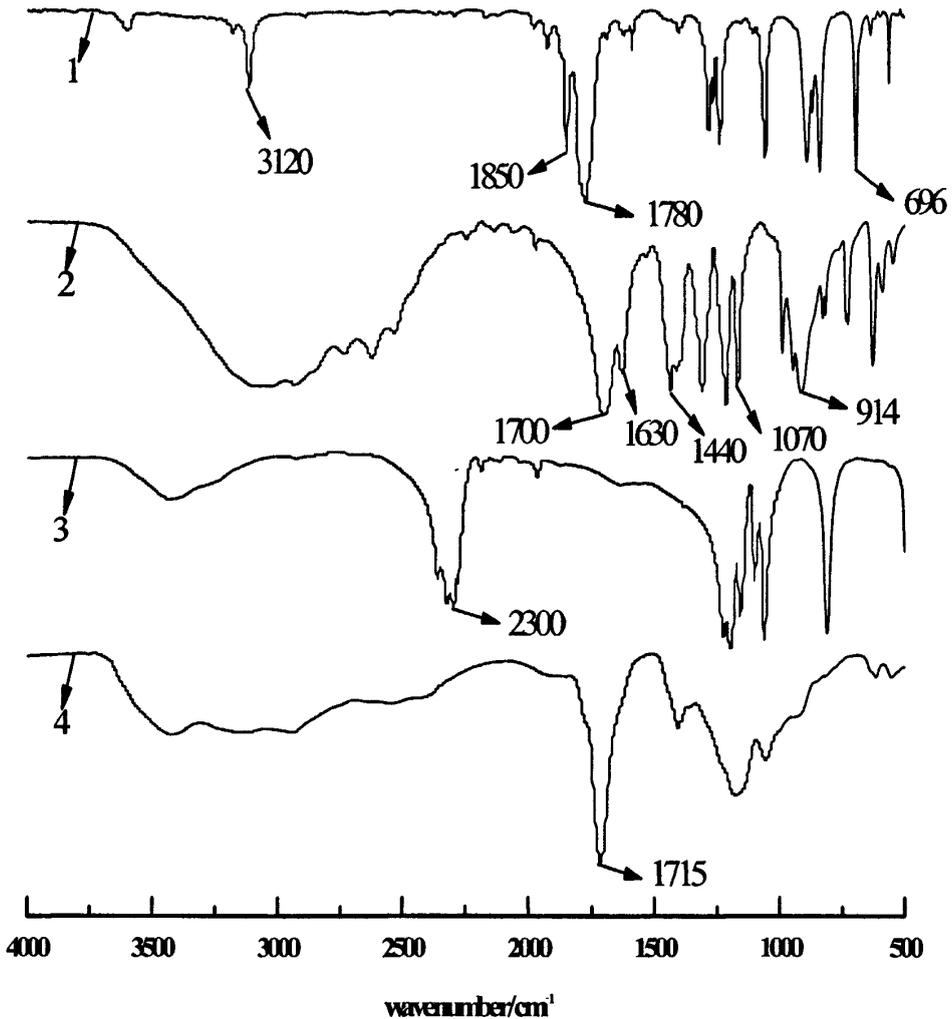


图 5-2 MAH、IA、SHP 和 PMIS 红外光谱图 (1: MAH; 2: IA; 3: SHP; 4: PMIS)

在 MAH 红外光谱图中,  $3120\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$  结构中  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰,  $1850\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{C}=\text{O}$  反对称伸缩振动吸收峰,  $1780\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{C}=\text{O}$  对称伸缩振动吸收峰,  $1300\sim 1200\text{cm}^{-1}$  处吸收带和  $1060\text{cm}^{-1}$  处吸收峰可能是  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$  中  $\text{C}-\text{H}$  面内弯曲振动和  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振

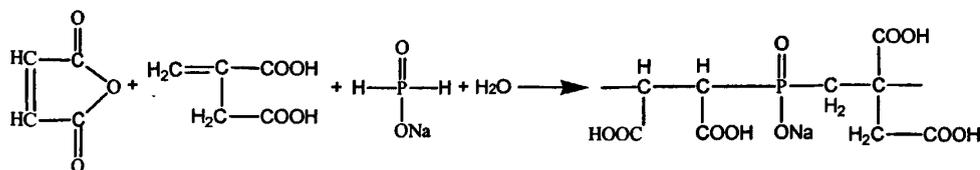
动等的吸收峰,  $696\text{cm}^{-1}$  处为顺式  $\text{H}-\overset{\text{R}}{\text{C}}=\overset{\text{R}}{\text{C}}-\text{H}$  中 C-H 面外弯曲振动吸收峰。在 IA 红外光谱图中,  $1700\text{cm}^{-1}$  处为羧酸中 C=O 伸缩振动吸收峰(因 C=C 的共轭使得 C=O 吸收峰向低频移动)<sup>[47]</sup>,  $1630\text{cm}^{-1}$  处为 C=C 伸缩振动吸收峰,  $1440\sim 1070\text{cm}^{-1}$  处由 C-H 面内弯曲振动、C-O 伸缩振动等的吸收峰形成<sup>[52]</sup>,  $914\text{cm}^{-1}$  处为 C=C-H 中 C-H 面外弯曲振动吸收峰。在 SHP 红外光谱图中,  $2300\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰为 SHP 中 P-H 的伸缩振动吸收峰,  $1230\sim 1060\text{cm}^{-1}$  处吸收谱带由 P=O、P-O 伸缩振动等的吸收峰形成。在 PMIS 红外光谱图中,  $3430\sim 2925\text{cm}^{-1}$  处的吸收谱带由 O-H (羧基)<sup>[47]</sup> 和 C-H<sup>[52]</sup> 的伸缩振动吸收峰形成,  $1715\text{cm}^{-1}$  处为羧酸中 C=O 伸缩振动吸收峰<sup>[52]</sup>,  $1500\sim 800\text{cm}^{-1}$  处吸收谱带由 C-H、C-O、P=O 和 P-O 等的吸收峰形成。

对比图 5-2 中 MAH、IA、SHP 和 PMIS 的红外光谱发现:

MAH 红外光谱中  $3120\text{cm}^{-1}$  处 C=C-H 结构中 C-H 的伸缩振动吸收峰和  $696\text{cm}^{-1}$  处面外弯曲振动吸收峰在 PMIS 红外光谱中消失, 表明 C=C 被破坏, 可推测 C=C 发生聚合反应; IA 红外光谱图中  $1630\text{cm}^{-1}$  处 C=C 的伸缩振动吸收峰和  $914\text{cm}^{-1}$  处 C=C-H 结构中 C-H 的面外弯曲振动吸收峰在 PMIS 红外光谱图中消失或显著减弱, 表明 IA 中大部分 C=C 被破坏, 可推测 C=C 参与了聚合反应; SHP 红外光谱中  $2300\text{cm}^{-1}$  附近的 P-H 伸缩振动吸收峰在 PMIS 红外光谱中消失, 这可能是 P-H 因 SHP 参与共聚而被破坏。红外光谱分析表明 MAH、IA 和 SHP 参与了聚合反应。

MAH 红外光谱图中  $1850\text{cm}^{-1}$  和  $1780\text{cm}^{-1}$  处酸酐中 C=O 和 IA 红外光谱图中  $1700\text{cm}^{-1}$  处 C=O 伸缩振动吸收峰在 PMIS 光谱图中变成  $1715\text{cm}^{-1}$  处羧酸的 C=O 伸缩振动吸收峰, 而且 PMIS 光谱图中  $3500\sim 2500\text{cm}^{-1}$  处出现羧酸中 O-H 伸缩振动吸收峰, 可推断 PMIS 为羧酸。

根据上述对 MAH、IA、SHP 和 PMIS 的红外光谱分析, 可推断 PMIS 为 MAH/IA/SHP 的共聚产物磷基聚马来酸, 基本的聚合反应如式 5-2 所示:



5-2.

由上述红外光谱分析可知:

PMIS 和 PMIS 分别为 MAH/SHP 和 MAH/IA/SHP 的共聚产物磷基聚马来酸。

### 5.3.2 PMS 和 PMIS 官能团比较

PMS 和 PMIS 的红外光谱如图 5-3 所示:

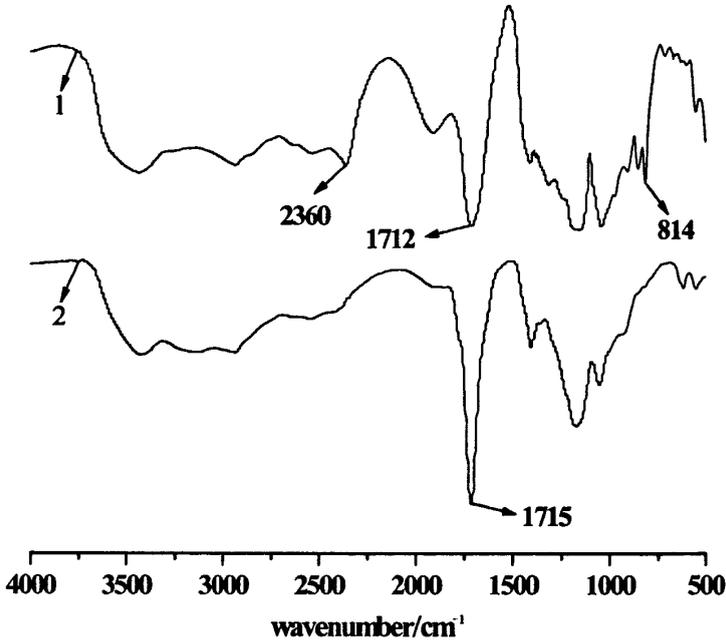


图 5-3 PMS 和 PMIS 红外光谱图 (1: PMS; 2: PMIS)

对比 PMS 和 PMIS 红外光谱图可发现:

3500~2925 $\text{cm}^{-1}$ 处都有由 O-H 和 C-H 伸缩振动吸收峰形成的宽吸收谱带, 1712 $\text{cm}^{-1}$ 和 1715 $\text{cm}^{-1}$ 处有 C=O 伸缩振动吸收峰, 1500~900 $\text{cm}^{-1}$ 处有由 C-H 面内弯曲振动、C-O、P=O 和 P-O 伸缩振动等吸收峰形成的吸收谱带, 表明这两种聚合物主要官能团相似。但在 PMS 光谱图中, 2360 $\text{cm}^{-1}$ 处存在少量 P-H 的吸收峰, 在 814 $\text{cm}^{-1}$ 处也有 SHP 的吸收峰 (与 SHP 光谱对比得出), 而在 PMIS 光谱图中这两个吸收峰完全消失, 可推断 MAH/SHP 聚合体系加入 IA 有利于 SHP 共聚。实验还发现, PMS 的 C=O 吸收峰比 PMIS 弱, 这是由于 PMS 和 PMIS 分别为 MAH/SHP 和 MAH/IA/SHP 在单体摩尔比为 1:1.2 和 1:1:1.2 时的反应产物, 基本聚合反应如式 5-1、5-2 所示, 在相同量的 PMS 和 PMIS 中, PMS 的羧酸含量比 PMIS 少, 从而导致 PMS 的 C=O 吸收峰较弱, 这也使得在整理过程中, 当 PMS 和 PMIS 用量分别为 15% 和 14% 时, PMS 棉整理品抗皱性不如 PMIS。

### 5.3.3 PMS 和 PMIS 棉整理反应机理研究

#### 5.3.3.1 PMS 整理品

经无甲醛抗皱整理剂 PMS 整理前后织物红外光谱如图 5-4 所示：

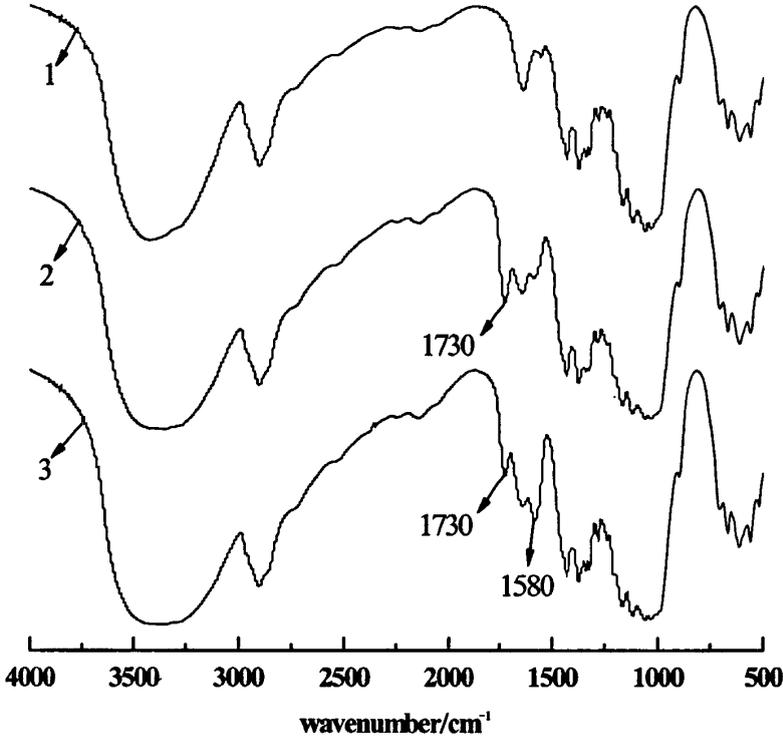


图 5-4 经无甲醛抗皱整理剂 PMS 整理前后织物红外光谱

(1: 纯棉原布; 2: 纯棉 PMS 整理品; 3: 经烯碱溶液处理的纯棉 PMS 整理品)

PMS 棉整理品 2 与原样 1 比较, 它在  $1730\text{cm}^{-1}$  处出现 C=O 伸缩振动吸收峰<sup>[52]</sup>, 表明整理品上有 C=O 存在, 但不能确定该吸收峰是酯 C=O 还是羧酸 C=O 的吸收峰。因此实验采用  $0.1\text{mol/L}$  的 NaOH 处理棉整理品 2min, 相关资料表明<sup>[11,18,57]</sup>, 该方法不会使酯键水解, 但可将羧酸转化为羧酸盐, 从而使得酯 C=O 和羧酸 C=O 的吸收峰分离。处理后织物红外光谱如 3 所示,  $1730\text{cm}^{-1}$  处为酯 C=O 吸收峰,  $1580\text{cm}^{-1}$  处为羧酸盐 C=O 吸收峰<sup>[4,18]</sup>, 表明聚合物与棉织物发生了酯化反应。

#### 5.3.3.2 PMIS 整理品

经无甲醛抗皱整理剂 PMIS 整理前后织物红外光谱图如图 5-5 所示：

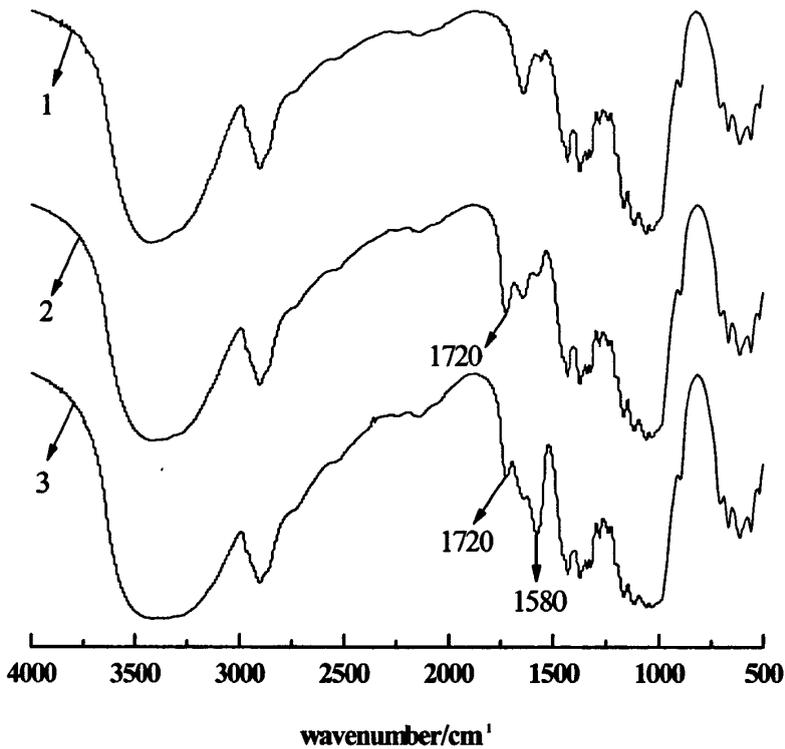


图 5-5 经无甲醛抗皱整理剂 PMIS 整理前后织物红外光谱

(1: 纯棉原布; 2: 纯棉 PMIS 整理品; 3: 经烯碱溶液处理的纯棉 PMIS 整理品)

PMIS 棉整理品 2 与原样 1 比较, 它在  $1720\text{cm}^{-1}$  处出现  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰<sup>[52]</sup>, 表明整理品上有  $\text{C}=\text{O}$  存在, 但不能确定该吸收峰是酯  $\text{C}=\text{O}$  还是羧酸  $\text{C}=\text{O}$  的吸收峰。因此实验采用  $0.1\text{mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  处理棉整理品 2min, 使得酯  $\text{C}=\text{O}$  和羧酸  $\text{C}=\text{O}$  的吸收峰分离。处理后织物红外光谱如 3 所示,  $1720\text{cm}^{-1}$  处为酯  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰,  $1580\text{cm}^{-1}$  处为羧酸盐  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰, 表明聚合物与棉织物发生了酯化反应。

根据上述红外光谱分析可知: PMS 和 PMIS 均与棉织物发生了酯化反应。

#### 5.4 本章小结

本部分研究得出以下结论:

- 一、PMS 和 PMIS 分别为 MAH/SHP 和 MAH/IA/SHP 的共聚产物膦基聚马来酸。
- 二、PMS 和 PMIS 均与棉纤维发生了酯化反应。

## 第六章 结论

1. PMS 无甲醛抗皱整理剂的最佳合成工艺条件为：单体摩尔比  $n(\text{MAH}):n(\text{SHP})=1:1.2$ 、聚合温度  $85^{\circ}\text{C}$ 、聚合时间 2h、引发剂用量 6%；PMS 整理剂对棉织物的最佳抗皱整理工艺为：PMS 用量 15%，整理液 pH 值 3，焙烘温度  $185^{\circ}\text{C}$ ，焙烘时间 2.5min，且不加 SHP。
2. PMIS 无甲醛抗皱整理剂的最佳合成工艺条件为：单体摩尔比  $n(\text{MAH}):n(\text{IA}):n(\text{SHP})=1:1:1.2$ 、聚合温度  $85^{\circ}\text{C}$ 、聚合时间 2.5h、引发剂 APS 用量 12%；PMIS 整理剂对棉织物的最佳抗皱整理工艺为：PMIS 用量 14%，整理液 pH 值 3，焙烘温度  $185^{\circ}\text{C}$ ，焙烘时间 2min，且不加 SHP。
3. 采用 MAH/SHP 共聚可制备有效的无甲醛抗皱整理剂；在 MAH/SHP 共聚体系中加入 IA，可进一步提高棉整理品的抗皱性。
4. PMS 和 PMIS 整理剂均为含固量为 40%，酸性、易溶于水的透明粘稠液体，其棉整理品均有较好的抗皱性、断裂强力、白度、耐洗性和吸水性，但柔软度略有下降，且撕破强力不理想，需考虑添加柔软剂。
5. PMS 和 PMIS 整理剂分别为 MAH/SHP 和 MAH/IA/SHP 的共聚产物磷基聚马来酸，并与棉纤维发生了酯化反应。

## 参考文献

- [1]徐卫林.棉织物抗皱保形及拒水整理的研究[D].成都:四川大学,1999.
- [2]王菊生,孙铠.染整工艺原理(第一册)[M].北京:中国纺织出版社,1982:114-309.
- [3]陈克宁,董瑛.织物抗皱整理[M].北京:中国纺织出版社,2005:9-237.
- [4]赵敏.棉织物多元羧酸 DP 整理[D].上海:东华大学,2003.
- [5]王金秀,徐卫林,来侃.纤维素纤维织物的无甲醛整理[J].纺织科技进展,2005,(1): 47-50.
- [6]H.Petersen. The Chemistry of Crease-Resistant Crosslinking Agents[J]. Rev.Prog. Coloration, 1987,17:7-22.
- [7]Basinger, Brent D. Creative approach to wrinkle-resistant finishing[J]. American Dyestuff Reporter,1995,84(7):35-39.
- [8]周翔.纺织品不皱整理[J].染整技术,1996,18(6):7-11.
- [9]王学杰,许炯.国内无甲醛免烫整理研究状况[J].印染,1998,24(7):51-54.
- [10]任春莲.无甲醛抗皱整理剂的制备及应用[D].青岛:青岛大学,2006.
- [11]Charles Q. Yang. Infrared Spectroscopic Study of the Ester Cross-linking Mechanism of Cotton Cellulose[J].Textile Research Journal,1991,61(8): 433-440.
- [12]Charles Q. Yang. Infrared Spectroscopy Studies of the Cyclic Anhydride as the Intermediate for the Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids: I .Identification of the Cyclic Anhydride Intermediate[J].Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry Edition,1993,33:1187-1193.
- [13]Clark M. Welch. Formaldehyde-Free DP finishing with Polycarboxylic Acids[J]. American dyestuff reporter,1994,(9):19-26.
- [14]倪玉婷,马会英.棉织物的防皱整理[J].天津纺织科技,2005,(3):22-39.
- [15]Yun Lu and Charles Q. Yang. Fabric Yellowing Caused by Citric Acid as A Crosslinking Agent for Cotton[J]. Textile Research Journal,1999,69(9):685-690.
- [16]徐寿昌.有机化学[M].2.北京:高等教育出版社,1993:336.
- [17]陆必泰.聚马来酸的合成及其在棉织物防皱整理中的应用研究[D].武汉:华中师范大学,2002.
- [18]薛万博.棉织物无甲醛防皱整理剂 MA-IA-AA 三元共聚物的合成与性能研究[D].广州:华南理工大学,2005.

- [19]陈美云,袁德宏.棉织物马来酸酐和壳聚糖的防皱整理[J].印染,2006,(1):4-7.
- [20]汪澜,李卓.IA/MA 纯棉织物无甲醛 DP 整理技术研究[J].纺织学报,1999,20(4): 17-33.
- [21]Charles Q. Yang and Yun Lu. In-situ Polymerization of Maleic Acid and Itaconic Acid and Cross Linking of Cotton Fabric[J]. Textile Research Journal,1999,69(10):782-789.
- [22]李明,徐秀雯.马来酸-丙烯酸共聚物/CA 整理棉布织物防皱性能的研究[J].苏州大学学报(工科版),2002,22(2):12-17.
- [23]Charles Q. Yang, Xilie Wang, and In-Sook Kang. Ester Crosslinking Cotton Fabric by the Polymers of Maleic Acid and Citric Acid[J]. Textile Research Journal,1997,67(5):334-342.
- [24]Charles Q. Yang, Lan Xu, Shiqi Li, and Yanqui Jiang. Nonformaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabrics by Combining Polymers of Maleic Acid with Citric Acid[J]. Textile Research Journal,1998,68(6),457-464.
- [25]Dongzhong Chen, Charles Q. Yang. Aqueous Polymerization of Maleic Acid and Crosslinking of Cotton Cellulose by the Poly(maleic acid) [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research,2005,44:7921-7927.
- [26]Charles Q. Yang and Xiaohong Gu. Polymerization of Maleic Acid and Itaconic Acid Studied by FT-Raman Spectroscopy[J]. Journal of Applied Polymer Science.2001,81: 223-228.
- [27]Weishu Wei, and Charles Q. Yang. Polymeric Carboxylic Acid and Citric Acid as A Nonformaldehyde Durable Press Finish[J]. Textile Chemist and Colorist,2000,32(2):53-57.
- [28]赵敏,周翔.PMA 的合成及其在棉织物防皱整理中的应用[J].纺织科学研究,2005,(1):16-20.
- [29]杨静新,景晓辉.聚多元羧酸免烫整理剂的合成与应用[J].印染助剂,2000,17(2):22-24.
- [30]顾东民,吴春明,王晓东.NC-98 无甲醛免烫整理剂的研究及应用[J].印染,1999,(11): 28-29.
- [31]何高荣,曾莺,鲍其鼎.论含磷聚合物的结构与性能[J].工业水处理,1996,16(1):4-27.
- [32]杨力,宋彬.磷基聚马来酸酐防垢剂[J].油田化学,1998,15(2):137-140.
- [33]Xiaohong Gu and Charles Yang. FT-IR Study of the Formation of Cyclic Anhydride Intermediates of Polycarboxylic Acids Catalyzed by Sodium Hypophosphite[J].Textile Research Journal,2000,70:64-70.
- [34]田强.技术性贸易壁垒对我国纺织品服装出口的影响与对策[J].黑龙江对外贸易,2007,(8):31-41.
- [35]王世联.绿色贸易壁垒与我国纺织品出口问题的探析[J].世界经济情况,2006,(4) :8-11.

- [36]徐玲,赵伟.后配额时代贸易壁垒的发展趋势分析[J].经济师,2007,(9):79-82.
- [37]潘祖仁.高分子化学[M].3.北京:化学工业出版社,2003:17-99.
- [38]Charles Q. Yang and Xilie Wang. Infrared Spectroscopy Studies of the Cyclic Anhydride as the Intermediate for the Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids:III. the Molecular Weight of A Crosslinking Agent[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry Edition,1997,35:557-564.
- [39]Weilin Xu and Yi Li. Crosslinking Analysis of Polycarboxylic Acid Durable Press Finishing of Cotton Fabrics and Strength Retention Improvement[J]. Textile Research Journal,2000,(7): 588-592.
- [40]Charles Q. Yang. The Effect of pH on the Nonformaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabrics Studied by FT-IR Spectroscopy: I .The Ester Crosslinking[J].Textile Research Journal,1993,63:420-431.
- [41]Charles Q. Yang, Zhiping Mao and Gary Lickfield. Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids: the pH-Dependency[J]. Textile Chemist and Colorist,2000,32(11): 43-46.
- [42]In-Sook Kang, Charles Q. Yang, Weishu Wei et al. The Mechanical Strength of the Cotton Fabric Crosslinked by Polycarboxylic Acids: Part I . Acid Degradation and Crosslinking of Cellulose[J]. Textile Research Journal, 1998,68:457-464.
- [43]崔小明.衣康酸的制备、应用及市场前景[J].化工时刊,1996,10(1):23-25.
- [44]邢铁玲,陈国强.聚合型多元羧酸的合成及其在柞丝绸防皱整理中的应用研究[J].印染助剂,2002,19(6):24-27.
- [45]符海平,陆大年,高真和.聚合多元羧酸整理剂的合成及其在亚麻织物免烫整理上的应用[J].印染助剂,2004,21(6):24-26.
- [46]李卓.纯棉织物无甲醛 DP 整理技术和机理研究[D].杭州:浙江理工大学,1998.
- [47]汪昆华,罗传秋,周啸.聚合物近代仪器分析[M].2.北京:清华大学出版社,2000:26-55.
- [48]叶曾宪,张新祥等.仪器分析教程[M].2.北京:北京大学出版社,2007:53-63.
- [49] Charles Q. Yang and Xiaohong Gu. FT-IR and FT-Raman Spectroscopy Study of the Cyclic Anhydrides Intermediates for the Esterification of Cellulose: II . Formation of Anhydride with Sodium Hypophosphite as a catalyst[J]. Research on Chemical Intermediates,1999,25(5):411-424.
- [50]Zhiping Mao and Charles Q. Yang. IR Spectroscopy of the Cyclic Anhydride as the

Intermediate for the Ester Cross Linking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids: V Comparison of 1,2,4-Butanetricarboxylic Acid and 1,2,3- Propanetri- carboxylic acid [J]. Journal of Applied Polymer Science.2001,81: 2142-2150.

[51]Charles Q. Yang and Xilie Wang. Infrared Spectroscopy Studies of the Cyclic Anhydride as the Intermediate for the Ester Cross linking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids: II .Comparison of Different Polycarboxylic Acids[J]. Journal of Polymer Science,1996,34: 1573-1580.

[52]孙毓庆,胡育筑,李章万等.分析化学[M].北京:科学出版社,2003:298-559.

[53]李克安.分析化学教程[M].北京:北京大学出版社,2005:366-373.

[54]刘密新,罗国安,张新荣等.仪器分析[M].2.北京:清华大学出版社,2002:146-168.

[55]赵雪,朱平,展义臻等.无甲醛棉用磷系阻燃剂的合成及应用[J].染整技术,2007,29(10): 32-35.

[56]王云普,岳斌,高敬民等.新型水性带锈转锈乳液的合成及环保型防锈涂料的制备研究[J].特种涂料与涂装特刊,2006,(7):16-19.

[57]Charles Q. Yang and B.A.Knottes Andrews. Infrared Spectroscopic Studies of the Nonformaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabrics by Polycarboxylic Acids[J]. Journal of Applied Polymer Science,1991,43: 1609-1616.

## 致 谢

本论文在完成过程中得到了汪澜教授和吴明华博士的悉心指导，汪老师和吴老师渊博的学识、新颖的思路、严谨的治学态度和宽容的胸怀，使我无论在学业上还是生活中都受益匪浅。两位导师对科研和教育的敬业精神，对家人的关心和照顾，给我留下了深刻地印象和深远的影响，将使我终生受益。在此，我表示衷心的感谢！

感谢分析测试中心邵敏老师，纺材实验室吴子婴老师、胡玉群老师和徐秀娟老师在实验和机理分析方面给予的指导和帮助。

感谢轻化工程系林俊雄老师在实验和论文写作过程中给予的帮助。

感谢毛康康、胡靓、顾相军、赵海凤、杨军和于丹丹等同学，他们参与完成了部分实验或在实验过程中给予了较大帮助。

最后，感谢我的父母，感谢所有在论文完成过程中给予我帮助的人。

## 攻读硕士学位期间发表的论文

1. 靳小军, 吴明华, 汪澜. 无甲醛抗皱整理剂——PMAH/SHP 的研制. 浙江理工大学学报已定于 2008 年第 2 期刊用.