

文章编号: 0253-9721(2007)09-0084-04

# 服用棉织物中的甲醛在不同水介质中的释放

董永春, 孙伟, 易世雄

(天津工业大学 纺织学院, 天津 300160)

**摘 要** 选择防皱整理剂和固色剂, 使用常规工艺分别制备防皱整理棉织物和固色棉织物, 然后使之分别在不同 pH 值的水溶液和人工汗液中释放甲醛, 考察和比较这 2 种织物在不同水介质中释放甲醛的规律。结果表明: 防皱整理棉织物在  $pH=8.0$  的蒸馏水介质中释放的甲醛浓度大于其在  $pH=5.0$  的蒸馏水介质中的释放浓度, 而固色棉织物则表现出与之相反的释放规律; 2 种织物在人工汗液中释放浓度都低于它们在蒸馏水中相对应的释放浓度, 其原因是人工汗液中的 L-组氨酸能够与释放甲醛发生反应。

**关键词** 棉织物; 甲醛; 释放; pH 值; 人工汗液

中图分类号: TS195.9 文献标识码: A

## Release of formaldehyde from apparel cotton fabrics in different aqueous medium

DONG Yongchun, SUN Wei, YI Shixiong

(School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

**Abstract** A durable press (DP) agent and a fixing agent were first selected, and the DP finished cotton fabrics and the dyed and fixed cotton fabric were prepared respectively. Formaldehyde release from the two treated cotton fabric samples in acidic, alkaline aqueous solutions and in two artificial sweats were characterized. The results indicated that the DP finished cotton fabric released formaldehyde more easily in the alkaline aqueous solution than in the acidic aqueous solution. On the contrary, the dyed and fixed cotton fabric showed the reversed releasing trend. Moreover, the two fabric samples released low formaldehyde in the artificial sweats than in the aqueous solutions at the same condition because of the reaction of L-histidine from artificial sweats with the release formaldehyde.

**Key words** cotton fabric; formaldehyde; release; pH value; artificial sweats

在染整加工过程中使用基于甲醛的防皱整理剂和固色剂能够提高织物的免烫性能和染色坚牢度, 但是在人体服用过程中可能发生水解反应而生成甲醛。甲醛通过汗液被皮肤吸收而进入人体, 严重危害人体健康。近年来关于织物释放甲醛的研究主要集中于优化防皱整理工艺以减少甲醛用量等方面<sup>[1-2]</sup>, 而关于服用织物如防皱整理织物和固色织物在水介质中, 特别是汗液中释放甲醛方面的研究报道极少。本文选择 2 种具有代表性的防皱整理剂和固色剂分别对棉织物进行处理, 然后将处理织物

在水溶液和人工汗液中释放甲醛以模拟人体出汗条件下纯棉服装在人体皮肤表面汗液中释放甲醛的状态, 考察了其在不同水介质中释放甲醛的规律, 为研究释放甲醛对人体皮肤的暴露风险评价奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

经过精练和漂白处理的纯棉机织物, 面密度  $100.7 \text{ g/m}^2$ 。DMDHEU 类防皱整理剂 N、催化剂 531、

固色剂 Y 和直接湖蓝 5B 均为工业品。氯化钠、磷酸二氢钠和 L-组氨酸盐酸盐等均为分析纯试剂。

## 1.2 仪器与设备

723 型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), DK-5E 型实验用轧车与焙烘机(日本和歌山公司)和电热恒温水浴锅(北京医疗设备总厂)。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 防皱整理织物的制备

配制整理液, 防皱整理剂 N100 g/L、催化剂 531 20 g/L 和润湿剂 JFC 2 g/L。使用浸轧工艺对棉织物进行整理, 工艺条件: 轧液率 75%; 预烘 100 °C, 3 min; 焙烘 170 °C, 1 min。将得到的防皱整理织物样品密闭于塑料袋中, 放入冰箱中冷藏备用。

### 1.3.2 固色织物的制备

使用浸染工艺对棉织物进行染色, 染色条件: 直接湖蓝 5B 3% (o. w. f), 浴比 50: 1, 染色温度 90 °C, 染色时间 75 min, 然后经皂煮和水洗后对其进行固色处理。固色条件: 固色剂 Y 40 g/L, 浴比 50: 1, 固色温度 70 °C, 固色时间 30 min。最后将固色织物样品密闭于塑料袋中, 放入冰箱中备用。

### 1.3.3 人工汗液的配制

按照文献[3]的方法配制人工汗液, 使之含有氯化钠 5 g/L, 磷酸二氢钠 2.2 g/L 和 L-组氨酸盐酸盐 0.5 g/L, 然后分别使用稀盐酸溶液和稀氢氧化钠溶液调节 pH 值, 得到 pH = 5.0 的酸性汗液和 pH = 8.0 的碱性汗液。

### 1.3.4 织物中甲醛的释放和测定

称量 10 g 剪碎的防皱整理织物或固色织物样品, 将其放入容量瓶中, 添加 1 000 mL 蒸馏水或人工汗液, 然后置于温度为 (40 ± 1) °C 的恒温水浴中进行甲醛释放实验, 每间隔一定时间移取 1 ~ 2 mL 溶液, 经过滤和离心处理后进行甲醛测定, 具体测定方法参见 GB/T 2912.1—1998。

**1.3.4.1 甲醛初始释放速率 ( $V_i$ ) 的计算方法** 初始释放速率是指在释放实验的初始 60 min 内甲醛从织物向水介质中的释放速率, 即在此时段内, 将不同时间的甲醛释放浓度与相对应的释放时间进行线性回归分析, 得到初始释放速率方程, 其中的斜率即为初始释放速率。

**1.3.4.2 甲醛平均释放速率 ( $V_{ave}$ ) 的计算方法** 平均释放速率是指在整个释放期间甲醛的平均释放速率, 可采用公式  $V_{ave} = Q_b / T$  进行计算。其中  $Q_b$  为平衡释放浓度,  $T$  为总释放时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 织物释放甲醛过程分析

分别将 2 种棉织物样品置于 pH = 5.0 和 pH = 8.0 的蒸馏水中使其中的甲醛进行释放, 结果如图 1 和表 1 所示。

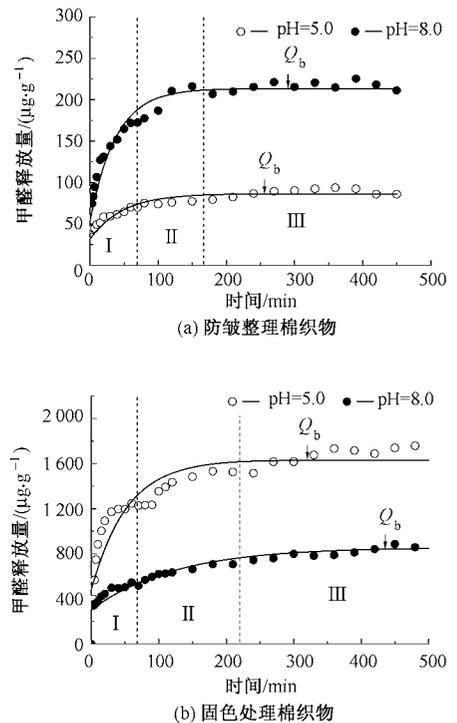


图1 pH 值对棉织物释放甲醛的影响

Fig.1 Effect of pH values on formaldehyde release from two cotton fabric samples. (a) DP finished cotton fabrics; (b) Dyed cotton fabrics

从图1可以看出, 随着释放时间的延长, 2 种织物释放的甲醛浓度在初始阶段(I)快速增加; 在第2阶段(II)缓慢增加; 到达最后阶段(III)后甲醛浓度几乎不再变化, 说明达到平衡时间( $T_b$ )后它们释放的甲醛量达到平衡释放浓度( $Q_b$ )。这与文献[4]结果相似。表1显示, 在初始阶段 2 种织物释放的甲醛浓度和释放时间之间存在着良好的线性关系, 而且它们的初始释放速率均明显高于其平均释放速率。对于防皱整理棉织物, 其释放甲醛的来源一般包括 3 个方面: 一是防皱整理剂中存在的少量游离甲醛(源 A); 二是未与纤维发生交联反应的 N-CH<sub>2</sub>OH 发生水解而产生的甲醛(源 B); 三是纤维与整理剂之间交联发生水解而释放的甲醛(源 C), 如图 2 所示。

表 1 防皱整理棉织物和固色处理棉织物的甲醛释放特征

Tab.1 Formaldehyde release characteristics of the DP finished cotton fabrics and the dyed cotton fabrics treated with fixing agent Y

棉织物种类	介质	pH 值	释放速率方程	$V_i/$ ( $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ )	$R$	$Q_b$ 或 $Q_{\max}/$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{ave}}/$ ( $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ )	$T_b$ 或 $T_{\max}/$ min
防皱整理织物	蒸馏水	5.0	$Q = 0.4529T + 43.68$	0.4529	0.9625	$85 \pm 5$	0.1887	$200 \pm 10$
		8.0	$Q = 1.602T + 86.03$	1.6020	0.9463	$210 \pm 5$	0.4667	$310 \pm 10$
	人工汗液	5.0	$Q = 0.6275T + 24.01$	0.6275	0.9819	$60 \pm 2$	0.1714	$110 \pm 10$
		8.0	$Q = 0.7914T + 31.85$	0.7914	0.9670	$80 \pm 2$	/	$130 \pm 10$
固色处理织物	蒸馏水	5.0	$Q = 12.19T + 657.5$	12.190	0.9642	$1600 \pm 50$	3.200	$400 \pm 10$
		8.0	$Q = 3.526T + 549.1$	3.526	0.9421	$800 \pm 20$	1.600	$400 \pm 10$
	人工汗液	5.0	$Q = 4.020T + 322.5$	4.020	0.8365	$1000 \pm 50$	/	$410 \pm 10$
		8.0	$Q = 1.366T + 231.1$	1.366	0.9532	$350 \pm 20$	0.700	$310 \pm 10$

注:  $Q$ —释放甲醛浓度;  $T$ —释放时间;  $R$ —线性回归系数;  $Q_b$  或  $Q_{\max}$ —甲醛释放平衡或最大浓度;  $T_b$  或  $T_{\max}$ —达到甲醛平衡或最大浓度所需要的时间。

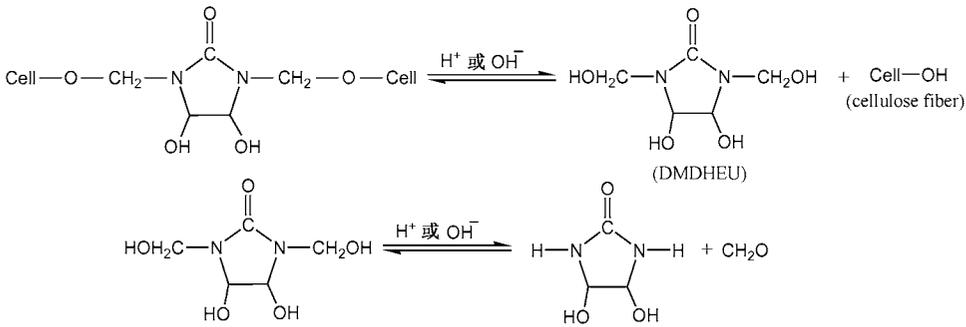


图 2 防皱整理剂与棉纤维之间交联键的水解反应

Fig.2 Hydrolysis of cross linkage between DP finishing agent and cotton fiber

在初始释放阶段,源 A 和源 B 主要发生作用。这是因为整理剂中的部分游离甲醛在织物整理过程中被转移至织物中,遇水后会快速被解吸下来而在水中扩散。随着释放时间的延长,织物中的游离甲醛浓度逐渐降低,扩散速度变慢。另外,未与纤维发生交联的  $\text{N}-\text{CH}_2\text{OH}$  的水解反应速率相对较快,特别是在碱性条件下表现得更为突出<sup>[1,5]</sup>。而在释放的第 2 阶段,其中的甲醛主要由源 B 产生,释放

速率缓缓。在释放的最后阶段,源 C 是主要的甲醛释放源,其甲醛释放速率主要取决于纤维与整理剂之间交联结构的  $\text{C}-\text{O}$  键和  $\text{C}-\text{N}$  键的相对稳定性,水解反应进行得更慢。对于固色织物,其释放甲醛主要来源于在它表面附着的固色剂 Y,其主要成分是双氰胺和甲醛的缩聚物<sup>[6]</sup>,遇水特别是在酸性水溶液中可发生一定程度的水解,生成中间体,然后再进一步水解产生甲醛(源 C),如图 3 所示。

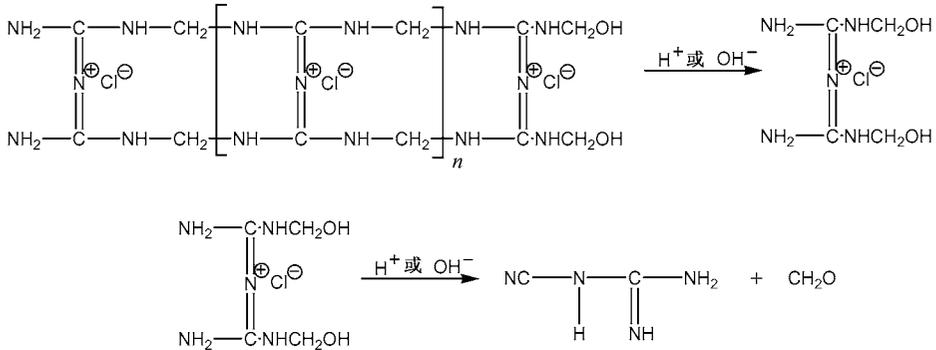


图 3 固色剂 Y 的水解反应

Fig.3 Hydrolysis of fixing agent Y

缩聚物分子结构中 2 个端羟甲基,与缩聚物大分子相比,其更易发生水解生成甲醛(源 B),此外在固色剂 Y 中还包含少量游离甲醛(源 A);因此对于

图 1 中的固色织物释放甲醛曲线,可以解释为在初始阶段的甲醛释放主要归因于源 A 和源 B,释放速率很快。第 2 阶段,释放的甲醛主要由源 B 和源 C

提供,分别基于其中端羟甲基以及分子链中亚甲基和亚胺基的水解反应。最后阶段释放的甲醛主要来自于源C中缩聚物的复杂水解反应,表现为释放速率较慢。

## 2.2 pH值对织物释放甲醛的影响

图1和表1还显示,防皱整理棉织物在 $\text{pH} = 8.0$ 的蒸馏水介质中的释放甲醛浓度、初始释放速率和平均释放速率远高于其在 $\text{pH} = 5.0$ 的蒸馏水介质中的相应参数,这主要是因为防皱整理剂在碱性条件下的水解反应速率常数高于其在酸性条件下的水解反应速率常数<sup>[5]</sup>。而固色棉织物则表现出相反的规律,即在 $\text{pH} = 5.0$ 的蒸馏水介质中的释放参数远高于其在 $\text{pH} = 8.0$ 的蒸馏水介质中的相应参数。这说明固色剂Y在酸性条件下更易发生水解反应。

## 2.3 人工汗液对织物释放甲醛的影响

分别将2种处理织物置于 $\text{pH} = 5.0$ 和 $\text{pH} = 8.0$ 的人工汗液中,使其中的甲醛进行释放,结果如图4和表1所示。

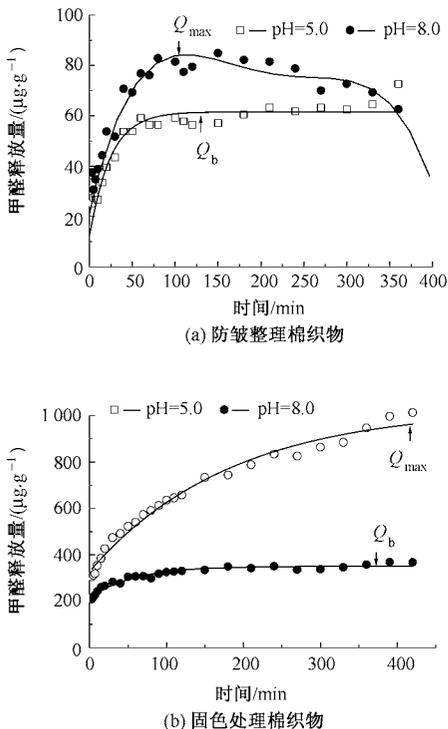


图4 织物中甲醛在人工汗液中的释放

Fig. 4 Formaldehyde releasing from the treated cotton fabrics in artificial sweat. (a) DP finished cotton fabrics; (b) Dyed cotton fabrics

从图4和表1可以看出,2种处理织物在人工汗液中的释放甲醛行为与其在蒸馏水中释放甲醛的规律基本一致,但是所发生的变化主要表现在2方

面:一是防皱整理织物的碱性( $\text{pH} = 8.0$ )释放曲线并没有出现平衡释放浓度( $Q_b$ ),反而存在最大释放浓度( $Q_{\max}$ ),另一方面,固色织物的酸性( $\text{pH} = 5.0$ )释放曲线也没有出现平衡释放浓度( $Q_b$ ),因此将实验终点(420 min)的释放甲醛量设定为最大释放浓度( $Q_{\max}$ );二是在人工汗液中2种处理织物的甲醛释放参数如释放浓度、初始释放速率和平衡释放速率等显著低于它们在蒸馏水中所对应的参数。这可以认为是释放的甲醛与人工汗液中的L-组氨酸盐发生反应,降低了人工汗液中的甲醛浓度。这是因为氨基酸能够通过其中的氨基与甲醛发生亲核加成反应<sup>[7]</sup>。

## 3 结论

1) 防皱整理棉织物和固色棉织物在 $\text{pH} = 5.0$ 和 $\text{pH} = 8.0$ 的蒸馏水介质中都能够释放甲醛,并且在一定时间内释放甲醛量达到平衡状态。在初始释放阶段,释放的甲醛浓度和释放时间之间存在着良好的线性关系,而且其初始释放速率均明显高于整个释放过程的平均释放速率。

2) 防皱整理棉织物在 $\text{pH} = 8.0$ 的蒸馏水介质中的释放参数如平衡释放浓度、初始释放速率和平衡释放速率等均大于其在 $\text{pH} = 5.0$ 时的对应释放参数,而固色棉织物则表现出与之相反的释放规律。

3) 二种处理织物在人工汗液中释放甲醛的规律与其在蒸馏水中释放甲醛的规律基本一致,但是在人工汗液中其释放参数都低于它们在蒸馏水中相对应的释放参数。

FZXB

## 参考文献:

- [1] Voncina B, Bezek D, Marechal A M. Ecofriendly durable press finishing of textile interlinings [J]. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2002(7/9):68 - 71.
- [2] Christian S, Thomas B. Mobile and hydrolysable formaldehyde in low-formaldehyde finishing of cellulose textiles [J]. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2005, 39(5/6):593 - 604.
- [3] 瞿保金,邓学进.从三种人工汗液组成分析耐光牢度的标准[J].*印染*,2003,29(9):37 - 39.
- [4] Cooke T F. Formaldehyde release from durable press fabrics [J]. *Textile Chemist and Colorist*, 1983, 15(12):19 - 24.
- [5] Lewin M, Sello S B. *Handbook of Fiber Science and technology* [M]. New York and Basel: Marcel Dekker Inc, 1983:118 - 126.
- [6] 刘正超. 染化药剂:下册[M].北京:中国纺织出版社,1994:403.
- [7] 王积涛,张宝申,王永梅,等.有机化学[M].2版.天津:南开大学出版社,2002:656.