

膦基多元羧酸对纯棉织物防皱整理

王强, 张芹, 范雪荣

(江南大学 纺织服装学院, 江苏 无锡 214122)

摘要 考察了 3 种膦基多元羧酸——膦基丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)、膦基聚马来酸酐(PPMA)和膦酸化水解聚马来酸酐(PHPMA)对纯棉织物防皱整理的工艺条件,分析了整理液的浓度、催化剂的种类和浓度、添加剂的种类和浓度、焙烘温度与时间等对整理效果的影响。结果表明,3 种膦基多元羧酸对纯棉织物防皱整理均能获得理想效果,其中 PBTCA 整理后的综合效果最好。在整理剂中加入三乙醇胺可明显提高织物的交联程度、强力和织物的白度。

关键词 膦基多元羧酸; PBTCA; PPMA; PHPMA; 棉织物; 防皱整理

中图分类号: TS 195.55 文献标识码: A 文章编号: 0253-9721(2005)05-0068-04

Crease proof finishing of cotton fabrics with phosphino polycarboxylic acids

WANG Qiang, ZHANG Qin, FAN Xue-rong

(College of Textile and Garment, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract The crease-proof finishing of cotton fabrics with phosphino polycarboxylic acids such as phosphino butanetetra carboxylic acid (PBTCA), phosphino polymaleic acid (PPMA), and phosphonated hydrolytic polymaleic anhydride (PHPMA) were investigated. The effects of concentration of finishes, the type and concentration of catalysts and additives, curing temperature and duration on the characteristics of cotton fabrics were discussed. The results show that the three kinds of phosphino polycarboxylic acids above have rendered cotton fabrics good crease-proofing property, of them, PBTCA is the best. And addition of triethyl amine to the finishing agent can improve the extent of crosslinking, strength, and whiteness of cotton fabrics.

Key words phosphino polycarboxylic acid; PBTCA; PPMA; PHPMA; cotton fabric; crease-proof finishing

多元羧酸是当前最引人注目的无甲醛防皱整理剂,其中整理效果最好的是 1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA),但由于它的价格昂贵、生产厂家极少等原因,使其应用受到限制^[1-4]。膦基多元羧酸同样具有多羧酸结构,目前对可用于棉织物防皱整理的膦基多元羧酸报道还很少。本文对 2-膦基丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)、膦基聚马来酸酐(PPMA)和膦酸化水解聚马来酸酐(PHPMA)这 3 种膦基多元羧酸的棉织物防皱整理进行了研究,探讨了它们作为防皱整理剂的可行性。

1 实验部分

1.1 材料与设备

1.1.1 织物 纯棉漂白平布(14.5 tex × 14.5 tex 524 根/10 cm × 283 根/10 cm)。

1.1.2 药品 过氧化氢、顺丁烯二酸酐、磷酸二氢钠、柠檬酸、次亚磷酸钠、三乙醇胺(TEA)等均为分析纯;PPMA、PHPMA、BTCA、渗透剂 JFC、柔软剂

AS-20 均为工业品。PBTCA、PMA 自制。

1.1.3 设备 WSD-III 型全自动白度仪、SW-12A II 型耐洗牢度试验机、YG026A 型电子织物强力仪、YG(B)541D 型全自动数字式织物折皱弹性仪等。

1.2 整理剂的合成与结构

1.2.1 PBTCA 的合成 在 500 mL 三颈烧瓶中加入顺丁烯二酸二甲酯和磷酸酯,80~150℃搅拌 1 h。冷至 50℃后再加入丙烯酸酯和适量催化剂,室温搅拌一段时间后升温至 105~135℃,水解、冷却出料。

1.2.2 PMA 的合成 在装有温度计、搅拌器、回流装置的四口瓶中,加入马来酸酐、水和催化剂。在常压下加热至沸,然后滴加 H₂O₂,搅拌反应 1 h 后结束。

多元羧酸与膦基多元羧酸分子结构如图 1 所示。

1.3 防皱整理工艺

织物预处理(2 道热水洗,2 道冷水洗)→浸轧整

理液(二浸二轧,轧余率 80%~85%)→预烘(60~70℃)→焙烘。

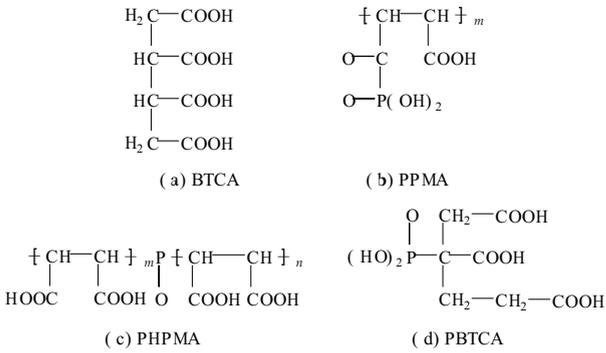


图 1 多元羧酸整理剂结构式

1.4 测试方法

折皱回复角(WRA)按 GB 3819-83 测试,本文中回复角均为经向和纬向回复角之和。白度是在

457 nm 的波长下用 WSD-III 型全自动白度仪测试的。断裂强度、撕破强度分别按 GB/T 3932.1-1997 和 GB/T 3917.1-1997 测试。耐洗性能^[5]用每次洗涤后织物折皱回复角(WRA)相对于未处理的增值保留率评价,即 $\Delta \text{WRA 保留率} = [(\text{洗涤后织物的 WRA} - \text{未整理织物的 WRA}) / (\text{整理后织物的 WRA} - \text{未整理织物的 WRA})] \times 100\%$ 。洗涤条件:奥妙洗衣粉 2 g/L,浴比 1:50,40℃,90 min;烘干条件:80℃,90 min。洗涤设备为 SW12A II 型耐洗牢度试验机。

2 结果与讨论

2.1 整理剂浓度和焙烘温度的影响

采用不同浓度的多元羧酸整理剂,在不同焙烘温度下对棉织物进行防皱整理,整理后织物的各项性能如表 1,2 所示。表 1,2 中次磷酸钠 6%,JFC 0.6%。

表 1 175℃焙烘 2 min 后织物的性能

整理剂	质量分数/%	白度/%	断裂强力				回复角/(°)
			经向		纬向		
			强力/N	保留率/%	强力/N	保留率/%	
未整理	0	86.72	579.0	100	322.0	100	82.9
PBTC A	8	84.88	243.7	42.0	176	54.6	193.7
	10	84.52	223.3	38.6	160	49.7	218.3
	12	84.35	229.3	39.6	137.7	42.5	218.5
PPMA	8	80.88	280.3	48.9	171.3	53.2	189.8
	10	80.63	276.0	47.7	160.3	49.8	191.3
	12	80.24	265.3	45.8	157.7	49.0	191.8
PHPMA	8	83.88	391.7	67.6	250.0	77.6	162.6
	10	84.14	372.7	64.4	236.7	73.5	165.9
	12	84.11	363.3	62.7	233.7	72.6	173.0

表 2 180℃焙烘 2 min 后织物的性能

整理剂	质量分数/%	白度/%	断裂强力				回复角/(°)
			经向		纬向		
			强力/N	保留率/%	强力/N	保留率/%	
未整理	0	86.72	579.0	100	322.0	100	82.9
PBTC A	8	84.03	241.0	41.6	144.7	44.9	209.4
	10	83.79	230.3	39.8	142.3	44.2	216.5
	12	83.73	217.3	37.5	139.7	43.4	228.3
PPMA	8	78.87	256.0	44.2	180.3	56.0	194.3
	10	78.36	251.3	43.4	174.0	54.0	207.9
	12	77.99	241.7	41.7	147.6	45.8	214.9
PHPMA	8	81.64	359.3	62.0	228.7	71.0	178.8
	10	82.43	353.0	61.0	216.0	67.3	192.9
	12	81.97	349.7	60.4	238.0	73.9	205.8
BTCA	8	83.90	240.7	41.5	162.7	50.5	274.4
	10	83.74	219.3	37.9	157.0	48.8	275.4
	12	83.60	211.7	36.6	142.0	44.1	295.9

由表 1,2 数据可知,175℃时回复角提高值均不理想,除 PBTC A 外提高都不到 120°,说明 175℃时整理剂与纤维交联尚不够充分。而 180℃下焙烘,织物折皱回复角可提高 120°以上,可见焙烘温度越

高,织物折皱回复角越大。同时随着整理剂质量分数的增加,棉织物折皱回复角增加。但随着整理剂质量分数和焙烘温度增加,织物白度和强力降低。综合考虑防皱性能、强力损失、白度指标以及整理加

工成本,3种整理剂以焙烘条件为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ min}$ 为最佳,整理剂 PBTCa、PPMA、PHPMA 的质量分数分别为 $8\%\sim 12\%$ 、 $10\%\sim 12\%$ 和 12% 时具有较好防皱性能(折皱回复角提高大于 120°)。

2.2 催化剂种类和用量的影响

次磷酸钠和磷酸二氢钠这2种催化剂对3种膦基多元羧酸的催化效果的影响见表3。

由实验可知,PBTCa和PPMA用磷酸二氢钠作

催化剂虽然回复角提高较大,但强力降低太大,特别是PBTCa有烧焦感,泛黄严重,而PPMA白度也明显下降,因而无法应用。PHPMA用2种催化剂均可以,但次磷酸钠效果更好。因此3种整理剂均选用次磷酸钠做催化剂。在此基础上,采用不同浓度次磷酸钠作为催化剂对棉织物进行整理,测试整理后织物的各项性能,结果如表4所示。

由表4知,随催化剂浓度的提高,整理后棉织物

表3 催化剂种类的影响

整理剂	次磷酸钠						磷酸二氢钠					
	白度/ %	断裂强力				回复角/ ($^{\circ}$)	白度/ %	断裂强力				回复角/ ($^{\circ}$)
		经向		纬向				经向		纬向		
强力/ N	保留率/ %	强力/ N	保留率/ %	强力/ N	保留率/ %	强力/ N	保留率/ %	强力/ N	保留率/ %			
PBTCa	83.73	217.3	37.5	139.7	43.4	228.3	36.51	101	17.4	73.0	22.7	210.0
PPMA	77.99	241.7	41.7	147.6	45.8	214.9	54.82	228.3	39.4	119.7	37.1	210.8
PHPMA	81.97	349.7	60.4	238.0	73.9	205.8	82.06	352.7	60.9	210.6	65.4	199.7

注:整理剂用量 12% ,催化剂用量 6% ,焙烘条件: $180\text{ }^{\circ}\text{C}, 2\text{ min}$ 。

表4 催化剂用量的变化对织物性能的影响

整理剂	次磷酸钠 用量/ %	白度/ %	断裂强力				回复角/ ($^{\circ}$)
			经向		纬向		
			强力/ N	保留率/ %	强力/ N	保留率/ %	
PBTCa	0	10.10					124.1
	4	83.24	198.0	34.2	137.9	42.8	218.1
	6	83.73	217.3	37.5	139.7	43.4	228.3
PPMA	0	51.92	188.3	32.5	116.8	36.3	186.5
	4	54.82	226.7	39.1	139.4	43.3	213.0
	6	77.99	241.7	41.7	147.6	45.8	214.9
PHPMA	0	81.16	337.3	58.2	209.5	65.1	177.3
	4	81.79	325.3	56.1	211.7	65.7	188.8
	6	81.97	349.7	60.4	238.0	73.9	205.8

注:整理剂 12% ;JFC 0.6% ;焙烘条件为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}, 2\text{ min}$ 。PBTCa整理织物在催化剂用量为 0% 时已有部分炭化,强力因损失过大而未测试。

的折皱回复角有所提高,断裂强力保留率也有增加。原因在于催化剂浓度提高后,促进了织物上交联酯键数量的增加,从而使织物的折皱性能提高。同时,交联反应的增强也遏制了因整理剂与纤维没有充分交联,使纤维素在强酸条件下过度焙烘而脱水炭化,引起强力降低和织物泛黄现象。由表中还可看出,不加催化剂时,只有PHPMA整理效果尚可,而PBTCa和PPMA强力损失较大,白度较低。由于次磷酸钠的价格较高,用量不宜过大, 6% 用量较合适。

2.3 添加剂种类和用量的影响

为了提高整理效果,改善织物性能,需要在整理浴中加入一些添加剂^[6]。柔软剂As-20、三乙醇胺对防皱整理效果的影响结果见表5。

加入柔软剂后,棉织物的手感非常柔软。由表5可知,加入柔软剂As-20后PBTCa和PHPMA整理织物的折皱回复角增大,但织物的断裂强力总体

有下降趋势。加入TEA后,由于它的协同催化作用,织物的断裂强力和白度均有不同程度提高,PBTCa整理织物折皱回复角提高,但PPMA和PHPMA整理织物折皱回复角下降。

用PBTCa和PPMA存在的主要问题是使织物强力下降较大,由于TEA有提高织物强力作用,因此进一步考察了TEA用量对整理后织物性能的影响,结果如表6所示。从降低成本角度考虑,在保证折皱回复角提高较多的基础上,PBTCa用量采用 8% ,PPMA用量采用 10% 。由于PHPMA不采用任何添加剂时性能尚可,因此未做进一步优化。

从表6可知,TEA用量增加,PBTCa整理织物的白度、折皱回复角和强力保留率总体上均呈增加趋势,综合考虑以 4% 用量较为理想,而PPMA整理织物白度和强力保留率变化规律与PBTCa相似,但折皱回复角却有所降低,综合考虑以 3% 用量较为合适。

表 5 添加剂的影响

整理剂	添加剂	白度/ %	断裂强力				回复角/ (°)
			经向		纬向		
			强力/ N	保留率/ %	强力/ N	保留率/ %	
PBTC A	无添加剂	83.73	217.3	37.5	139.7	43.4	228.3
	As-20	84.11	198.3	34.2	142.3	44.2	238.4
	TEA	84.28	225.3	38.0	180.3	56.0	241.3
PPMA	无添加剂	77.99	241.7	41.7	147.6	45.8	214.9
	As-20	77.53	194.7	33.6	164.3	51.0	201.8
	TEA	78.79	261.0	45.1	197.7	61.2	199.8
PHPMA	无添加剂	81.97	349.7	60.4	238.0	73.9	205.8
	As-20	82.12	277.7	48.0	202.3	62.8	207.4
	TEA	82.91	384.3	66.4	281.0	87.3	184.2

注:整理剂 12%,次磷酸钠 6%,JFC 0.6%,柔软剂 As-29 4%,TEA 4%。焙烘条件为 180 °C,2 min。

表 6 TEA 用量对整理后织物性能的影响

整理剂	TEA 用量/ %	白度/ %	断裂强力				撕破强力				回复角/ (°)
			经向		纬向		经向		纬向		
			强力/ N	保留率/ %	强力/ N	保留率/ %	强力/ N	保留率/ %	强力/ N	保留率/ %	
PBTC A	0	83.73	217.3	37.5	139.7	43.4	1823.0	81.4	1830.0	88.8	228.3
	2	84.86	259.3	44.8	179.3	55.7	1863.0	83.2	1830.0	88.8	205.3
	3	84.95	273.0	47.2	204.0	63.4	1863.0	83.2	1830.0	88.8	220.6
	4	84.28	225.3	38.0	180.3	56.0	1930.0	86.2	1876.6	91.1	241.3
PPMA	0	77.99	241.7	41.7	147.6	45.8	189.0	84.3	1806.7	87.7	214.9
	2	79.50	261.3	45.1	187.7	58.1	191.3	85.4	1866.7	90.6	213.1
	3	79.75	299.7	51.8	219.3	68.1	1923.3	85.9	1886.7	91.6	205.8
	4	78.79	261.0	45.1	197.7	61.2	1923.3	85.9	1886.7	91.6	199.8

注:整理剂 12%,次磷酸钠 6%,JFC 0.6%。焙烘条件为 180 °C,2 min。

2.4 整理剂的耐洗性能

根据前面实验确定的最佳工艺条件(见表 7),测试了各整理剂的耐洗涤性能,并与 BTCA 整理的效果进行比较,结果如表 8 所示。

由表 8 可知,洗 1 次后 BTCA 整理织物的耐洗性能最好,经过 10 次、20 次洗涤后,几种膦基多元羧酸整理织物的 ΔWRA 与 BTCA 的相差不大,由于

BTCA 的耐洗性能很好,可知 3 种膦基多元羧酸也有较好的耐洗性。

表 7 最佳工艺条件

整理剂	质量分数/ %	TEA 用量/ %	次磷酸钠用量/ %	JFC 用量/ %	焙烘条件
PBTC A	8	4	6	0.6	180 °C,2 min
PPMA	10	3	6	0.6	180 °C,2 min
PHPMA	12	0	6	0.6	180 °C,2 min

表 8 不同整理剂的耐洗性

整理剂	洗前回复角/(°)	洗 1 次		洗 10 次		洗 20 次	
		回复角/(°)	ΔWRA/ %	回复角/(°)	ΔWRA/ %	回复角/(°)	ΔWRA/ %
PBTC A	220.8	200.9	85.6	187.6	75.9	180.4	70.7
PPMA	213.1	190.8	82.9	185.9	79.1	176.6	72.6
PHPMA	203.0	187.6	87.2	179.9	80.7	170.5	72.9
BTCA	257.3	253.7	97.9	225.6	81.8	216.3	76.5

注:未整理的棉平布折皱回复角为 82.9°。

3 结 论

3 种膦基多元羧酸 PBTC A、PPMA 和 PHPMA 对棉织物整理可获得比较理想的防皱效果,且强力保留率基本达到要求,耐洗性能与 BTCA 的相近,其中 PBTC A 整理后的综合效果最好。添加剂三乙醇胺可明显提高织物的交联程度,强力和织物的白度。膦基多元羧酸作为一种新型无甲醛防皱整理剂值得进行深入研究。

参考文献:

[1] Wei W S, Yang C Q, Jiang Y Q. Nonformaldehyde wrinkle-free

garment finishing of cotton slacks[J]. Textile Chem Color,1999,31 (1) :34 - 38 .
 [2] Yang C Q, Wang X L. Molecular weight of a crosslink agent[J]. J Polymer Sci,1997,(35) :557 - 564 .
 [3] 胡逊.多元羧酸:一种无甲醛免烫整理剂[J].印染助剂,1998,15(5) :1 - 6 .
 [4] 韩虎,蔡玉青,房宽峻.多元羧酸无甲醛免烫整理剂的现状及发展[J].青岛大学学报,2002,15(1) :52 - 56 .
 [5] 胡逊.多元羧酸柠檬酸整理品的性能与纤维素纤维酯化反应机理和柠檬酸整理品的性能[D]:[博士论文].上海:东华大学,2001 .
 [6] 汪澜,袁近.三乙醇胺在 BTCA 抗皱整理中的应用[J].丝绸,2002,(8) :20 - 21 .