

出口商品技术指南  
棉及其混纺织物低甲醛

中华人民共和国商务部  
二零一九年十二月













































































































































































理、工艺参数、整理效果以及面临的问题的深入探讨。以下就多元羧酸面临的问题及解决的对策作简单的介绍。

### (1) BTCA 的成本

虽然 BTCA 在多元羧酸中被认为是最有希望的无甲醛免烫整理剂，但因其价格过高而难以得到工业化应用，加之国内无商品化的 BTCA 出售，也使 BTCA 的研究和应用受到了限制。据悉，

BTCA 的价格约为 2D 树脂的 10 倍左右，用其对全棉衬衫进行免烫整理，成本约为 3—4 元/件。目前 BTCA 研究的重点是如何降低合成成本和降低工艺加工成本。BTCA 的合成复杂，需找到最佳的合成路线来降低其合成成本。一般采用混用或添加其它多元羧酸或不同的催化剂以减少 BTCA 和次磷酸钠的用量来减少其应用成本。

### (2) CA 整理织物的泛黄和色变

CA 作为无甲醛整理剂，虽然免烫整理效果并不十分理想，但因其价格低廉、无毒性、有着较好的实际应用价值而被广泛地研究。CA 整理的织物常常发黄或色变，其原因主要是 CA 在高温焙烘下（180℃，90s），CA 分解或分子内脱水产生一系列不饱和多元羧酸，如乌头酸（反-丙烯三甲酸）、衣康酸（2-亚甲基丁二酸）和柠康酸（甲基顺丁烯二酸）等不饱和酸，由于他们分子结构中存在易发色的共轭双键，再加热焙烘过程中，使织物泛黄变色。据研究报告，CA 脱水产生乌头酸和衣康酸是在 175℃ 以上发生。织物白度与焙烘温度直接相关，温度越高，织物泛黄越严重。为了抑制 CA 整理织物的泛黄现象，除选择合适的催化剂外，在整理液中须加入特殊的添加剂（如三乙醇胺、硼酸等），以改善织物的白度指数，使 CA 整理织物发黄现象减少到最低限度或完全避免。Christian Schramm 等研究表明三乙醇胺（TEA）可以防止 CA 在高温焙烘过程中分解和脱水生成不饱和多元羧酸，从而可以有效地抑制整理织物的泛黄现象。其抑黄机理是 TEA 中的 -OH 与 CA 中的  $\alpha$ -OH 形成醚键，使 CA 中的  $\alpha$ -OH 被封闭，防止了 CA 在高温时脱水生成不饱和羧酸，从而失去了发色源。

### (3) CA 整理织物的耐洗牢度差

CA 与 BTCA 在免烫效果上的差异是由于 CA 分子中  $\alpha$  位多了一个 -OH， $\alpha$ -OH 会干扰 CA 上的 -COOH 和纤维大分子上的 -OH 发生酯化反应，造成 CA 整理织

物耐洗牢度低和出现泛黄现象。这一点可以从 CA 形成的酯键在碱性条件下水解速度大于 BTCA 形成的酯键的事实中得到证明。因此，只要对 CA 中  $\alpha$ -OH 进行改性处理就可以改善 CA 整理织物的性能。

CA 一般并不单独使用，而是和其它多元羧酸共用，如在 CA 整理液中加入 PMA 焙烘时，CA 分子中的  $\alpha$ -OH 和 PMA 的  $-COOH$  发生酯化反应，形成更大结构的分子，此时，CA 上的  $\alpha$ -OH 被封闭，不再干扰 CA 与纤维素大分子的反应，降低了对酯键水解的促进作用，从而提高了织物的耐水洗牢度。同时，CA 不能在高温下脱水分解生成不饱和多元羧酸，从而抑制了整理织物的泛黄现象。此外，CA 与 PMA 反应形成了多重酯交联，在水洗过程中，即使有一两个酯键水解，也不会影响免烫整理效果，这样进一步提高了 CA 与 PMA 混合处理织物的耐洗牢度。

#### (4) 加工工艺要求高

多元羧酸类整理剂用于织物整理所要求的反应条件比较剧烈并且比较苛刻。如温度条件，红外光谱的研究结果证实，多元羧酸与附近的纤维素分子链连接，在纤维内部形成三维网状物，这种连接实际上是酯交联。这种交联在弱碱性催化剂存在下，于  $160\sim 215^{\circ}\text{C}$  条件下才能形成，为了获得理想的整理效果，一般要求焙烘温度在  $180^{\circ}\text{C}$  以上，这对于大多数工厂来说比较难以实现。在采用次磷酸钠作催化剂时，如果选择过高的焙烘温度，其距次磷酸钠分解的温度愈近，次磷酸钠高温下分解产生剧毒的磷化氢的潜在危险性愈大。同时，温度过高、时间过长易造成过度焙烘，引起织物强力严重损伤。如果采用低温焙烘的方法，又会造成织物泛黄，同时织物强力进一步下降。一般焙烘条件在  $180^{\circ}\text{C}/90\text{ s}$  左右，可调节的范围较小。

用多元羧酸类整理剂整理织物，强力下降较严重，即强力保留率低，而且不耐碱洗、不耐曲磨等，其原因主要是采用多元羧酸作交联剂在整理过程中会不可避免地造成织物酸性水解。织物酯化交联也会造成强力的降低，其中，交联造成的强力损失远大于水解造成的强力损失，而且这种情况因工艺参数的不同而不同，对工艺参数的敏感性较高，这也是有关多元羧酸的研究结果中，许多测试结果有出入的一个重要原因。

#### (5) 含磷催化剂

在采用多元羧酸无甲醛整理剂时，往往采用弱碱性的含磷金属盐作为催化剂。























## 7. 参考资料

(1) 树脂整理织物甲醛气味的测定——密封容器法 AATCC 112-1982 (2017年《中国辅料行业年鉴》)

(2) 《中华人民共和国纺织行业标准:树脂整理织物交联程度试验方法染色法(FZ/T01080-2009 代替 FZ/T01080-2000)》

(3) 中华人民共和国国家标准《纺织品、甲醛的测定第1部分:游离水解的甲醛(水萃取法)》部分:游离水解的甲醛(水萃取法)》GB/T2912.1-2009

(4) 中华人民共和国国家标准《纺织品、甲醛的测定第2部分:释放甲醛(蒸气吸收法)》部分:释放甲醛(蒸气吸收法)》GB/T2912.2-2009

(5) 中华人民共和国国家标准《生态纺织品技术要求》(GB/T 18885-2009)

(6) 国际纺织品生态学研究检测协会《Oeko-Tex Standard 100 通用及特别技术条件》

(7) 生态纺织品标签 Eco-label (2002/371/EC)

(8) 中华人民共和国国家标准《国家纺织产品基本安全技术规范》GB 18401-2010