

文章编号: 1673-3851 (2015) 03-0351-05

# 内含双二氯均三嗪基团的真丝织物抗皱剂的合成

宗祥<sup>a</sup>, 杨雷<sup>a,b</sup>, 沈一峰<sup>a,b</sup>

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程中心, 杭州 310018)

**摘要:**以三聚氯氰与间苯二胺单磺酸为原料,合成了分子中具有两个二氯均三嗪基团的整理剂(BTBSA),并通过浸渍整理工艺用于真丝织物的抗皱整理。考察了浸渍液 pH 值、温度及保温时间对真丝表面 BTBSA 吸附效率和固着效率的影响,并测定整理织物的性能。结果表明:pH 值为 10、温度为 50℃、保温时间为 60 min 时,吸附效率和固着效率达到最大值,分别为 43.3%和 41.1%;整理后真丝织物折皱回复性能大幅提高,急弹和缓弹折皱回复角分别由 187°和 228°提升到 255°和 304°,而整理后真丝织物的白度、断裂强度和硬挺度基本不变。

**关键词:**真丝织物;抗皱;折皱回复角;断裂强度;硬挺度

**中图分类号:**TS195.5 **文献标志码:**A

## 0 引言

真丝具有柔和的光泽、柔软的手感,是最受人们青睐的高档纺织面料之一。真丝纤维具有结晶区和无定型区,在无定型区内存在大量氢键,这些氢键在穿着和洗涤过程中易受外力和水分子作用,而被破坏,进而导致分子链间发生相对滑移,并产生形变;且外力去除后,上述形变不易恢复,因而真丝尺寸稳定性差,易产生折皱<sup>[1]</sup>。关于提高真丝织物抗皱性能的研究较多。目前,市面上的真丝织物抗皱整理剂主要分为两类:一类以树脂为整理剂;整理后,树脂沉积在丝纤维无定形区内,抑制分子链间滑移,同时纤维刚性增强,因此整理后织物形变恢复能力提高,但这往往伴随织物手感变硬以及断裂强度下降等不足<sup>[2]</sup>;另一类整理剂分子中含有多个可与纤维化学成键的活泼基团,可在织物内生成三维网络结构,有效抑制了纤维间的相对滑移,从而提高折皱回复能力。这些反应性基团多以“N-羟甲基”<sup>[3]</sup>、多元羧酸<sup>[4]</sup>、环氧基团<sup>[5]</sup>为主,但还存在甲醛释放、泛黄、反应活性低等缺点。

受活性染料中活性基团与真丝纤维间的高效化学成键反应的启发,本文将 2 个二氯均三嗪基团与

间苯二胺单磺酸相连,制备了一种含双二氯均三嗪基团的新型真丝织物抗皱整理剂 BTBSA;通过浸渍整理工艺用于真丝织物的抗皱整理,考察了真丝表面 BTBSA 吸附效率和固着效率,并测试了整理织物的折皱回复性角、断裂强度和白度。

## 1 试验

### 1.1 实验材料与仪器

16 电力纺(经纬密 600 根/10 cm×420 根/10 cm,市售);三聚氯氰(AR,阿拉丁);间苯二胺单磺酸(工业级,上海世展实业有限公司),丙酮(AR,浙江三鹰化学试剂有限公司);碳酸钠(AR,天津市永大化学试剂有限公司),浓盐酸(36%~38%,天津市永大化学试剂有限公司)。

仪器:SHA-B 恒温振荡水浴锅(常州国华电器有限公司),电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司, $d=0.0001\text{ g}$ ),VER-TEX70 傅立叶红外光谱仪(BRUKER 公司),MC016 紫外分析仪(美国 Perkin Elmer 公司),氢核磁共振波谱仪(瑞士 BRUKER 公司),YG541E 全自动激光织物折皱弹性测试仪(宁波纺织仪器厂),YM065A 织物强力仪

收稿日期:2014-09-23

基金项目:浙江省科技成果转化项目(2013T104)

作者简介:宗祥(1988-),男,安徽蚌埠人,硕士研究生,研究方向为新型染整化学品及绿色合成技术。

通信作者:杨雷,E-mail:yanglei@zstu.edu.cn

(莱州元茂仪器有限公司)。

## 1.2 整理剂 BTBSA 的合成

在装有三聚氯氰(20.04 g)的三口烧瓶中,依次投入碎冰(20 g)和丙酮(10 mL);机械搅拌下,逐滴加入间苯二胺单磺酸(9.4 g)与碳酸钠(5.3 g)混合物的水溶液 30 mL;反应过程中,温度为 0~5℃,以质量浓度为 10%的碳酸钠水溶液控制反应液 pH

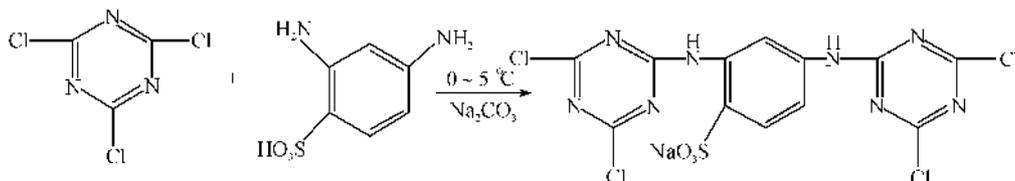


图1 整理剂 BTBSA 的合成反应

## 1.3 BTBSA 整理真丝织物

### 1.3.1 整理工艺

采用浸渍整理工艺,室温下升至规定温度后加入织物,10 min 后加入纯碱保温一段时间,取出织物清水洗后皂煮。工艺路线如图 2 所示。

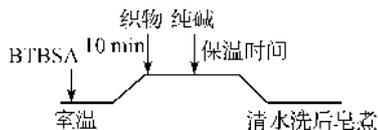


图2 整理工艺路线

## 1.4 测试方法

### 1.4.1 吸附效率的测定

抗皱整理织物上 BTBSA 吸附效率  $E$  以式(1)计算:

$$E = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

其中: $A_0$  表示 BTBSA 的初始吸光度, $A_1$  表示整理后残液的吸光度,BTBSA 水溶液最大紫外吸收波长为 269 nm。

### 1.4.2 固着效率的测定

抗皱整理织物上 BTBSA 固着效率  $F$  以式(2)计算:

$$F = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

其中: $A_0$  表示 BTBSA 初始吸光度, $A_1$  表示整理后残液的吸光度, $A_2$  表示皂煮残液的吸光度。

### 1.4.3 整理织物上 BTBSA 质量浓度

整理织物上 BTBSA 质量浓度的计算公式:

$$m = \frac{F\% \times c \times v}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

其中: $c$  为 BTBSA 整理液的初始质量浓度, $v$  表示整理液体积, $m_0$  表示被整理织物的质量。

为 6~7,以埃利希试剂<sup>[6]</sup>检测反应液中间苯二胺单磺酸反应程度,检测斑点颜色恒定至微弱黄色时,停止反应,反应全程约为 5~6 h。以水将反应液稀释至 200 mL,抽滤,收集滤液,向滤液中加入浓 HCl 100 mL,再次抽滤收集析出物,在 50℃真空烘箱中干燥 24 h,得到 BTBSA,产率约为 85%。合成反应式见图 1。纯化后,产物结构以 FTIR 和 H-NMR 表征。

### 1.4.4 织物的抗皱性能

参照 GB/T 3819—1997《纺织品 织物折痕回复性的测定 回复角法》。以 YG541E 全自动激光织物折皱弹性测试仪测定织物的抗皱性能。

### 1.4.5 织物的断裂强力、白度及硬挺度测试

断裂强力:按 GB/T 3923.1—1997《纺织品 织物拉伸性能第 1 部分》测定。

白度:按 GB/T 17644—1998《纺织纤维白度试验方法》测定。

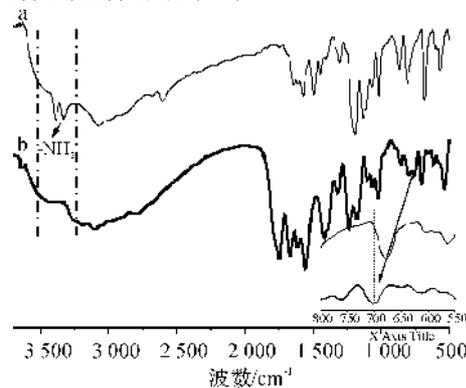
硬挺度:按 GB/T 18318—2001《纺织品 织物弯曲长度》测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 整理剂 BTBSA 结构表征

#### 2.1.1 整理剂 BTBSA 的红外光谱

图 3 对比了间苯二胺单磺酸(a)与 BTBSA(b)的 FT-IR 谱图。在图 3 的 a 图谱中,3 320  $\text{cm}^{-1}$ 和 3 390  $\text{cm}^{-1}$ 为伯胺基的伸缩振动吸收峰,但两峰在产物 BTBSA 的图谱中消失。同时在 b 图谱的 3 190  $\text{cm}^{-1}$ 处出现仲氨基伸缩振动峰;1 190  $\text{cm}^{-1}$ 和 1 225  $\text{cm}^{-1}$



a: 间苯二胺单磺酸, b: BTBSA

图3 整理剂 BTBSA 红外谱图

处出现  $S=O(-SO_3H)$  伸缩振动吸收峰;  $1558\text{ cm}^{-1}$  和插图  $760\text{ cm}^{-1}$  处分别出现三嗪环和环中  $C-Cl$  键伸缩振动吸收峰。考虑测试样品经纯化已去除未反应的三聚氯氰,因此综合上述结果可知,原料间苯二胺单磺酸中伯胺基已与三聚氯氰反应,产物分子中含二氯均三嗪环基团。

### 2.1.2 整理剂 BTBSA 的核磁谱图

图4为BTBSA的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。 $\delta\ 2.50\text{ ppm}$ 处为二甲基亚砷的H质子峰。 $\delta\ 7.61\text{ ppm}$ 为BTBSA分子中两仲氨基间苯环上H质子吸收峰,定义此峰丰度为1,分子中各H质子的化学位移及丰度如图4表示。除仲胺基上H质子因与环境发生化学交换<sup>[7]</sup>,丰度略小于理论值外,产物分子中H质子丰度均与BTBSA理论值吻合,且谱图中无杂H质子峰,因此整理剂BTBSA具有目标结构,且纯度很高。

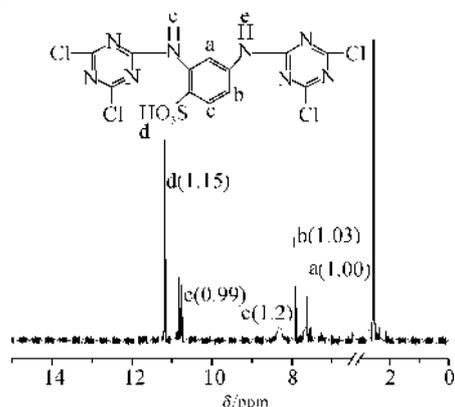


图4 整理剂BTBSA的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

## 2.2 BTBSA与真丝纤维的接枝反应

BTBSA分子具有四个活泼的氯原子,可在碱性条件下与丝素分子中氨基或羟基化学成键。参考活性染料染色工艺,在浸渍浴中采用“一浴两步法”,考察了浸渍液pH值、温度及浸渍时间等因素对真丝表面吸附和固着BTBSA效率的影响。

### 2.2.1 浸渍液pH值对真丝表面BTBSA吸附效率和固着效率的影响

以纯碱用量调节浸渍液pH值,对真丝织物进行抗皱整理,分别得到BTBSA吸附和固着真丝织物的效率 $E$ 和 $F$ ,结果如图5所示。浸渍液pH值为8.0时, $E$ 为23.6%;随pH值的增高, $E$ 增大,pH值为10.0时, $E$ 为41%,pH值继续增高, $E$ 转而减小。 $F$ 随浸渍液pH值的变化规律与 $E$ 相同。

未加纯碱时,浸渍液pH值为2.7,低于蚕丝等电点(pH值为3.5~5.2),蚕丝带正电,此时因磺酸基电离,BTBSA分子带负电性,吸附真丝的效率很

高,实验测得 $E$ 为75%。加入纯碱后,浸渍液pH值增高。当pH值高于蚕丝等电点时,蚕丝因带负电,而与BTBSA相斥, $E$ 降低,因此图5中各实验点的 $E$ 均小于75%;另一方面,碱性条件下,通过分子中两个二氯均三嗪基团与丝素基团的亲核取代反应,BTBSA可与丝素以共价键相连,反应速率随pH值增高而加快,但与之伴随的水解副反应速率也同时加快,因而成键反应存在最佳pH值点。测试表明,当pH值自8.0增至10.0时, $F$ 增高,受到化学反应的推动, $E$ 也随之增高;继续增高pH值时,可能由于二氯均三嗪基团水解反应加剧,BTBSA分子中二氯均三嗪基团大量水解, $F$ 降低,而在库伦斥力的作用下, $E$ 略有下降。

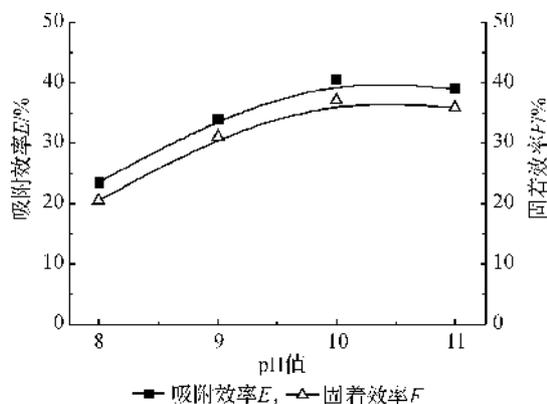


图5 40°C下pH值对真丝表面BTBSA吸附效率和固着效率的影响

### 2.2.2 固着温度对真丝表面BTBSA吸附效率和固着效率的影响

将浸渍液pH值固定于10.0,图6显示了浸渍整理温度对 $E$ 和 $F$ 的影响。当温度自30°C升至50°C时,相比水解反应,升温对BTBSA与纤维间的化学成键促进作用更为显著,因此 $E$ 和 $F$ 均小幅增高;升温至50°C以上时,二氯均三嗪基团水解反应

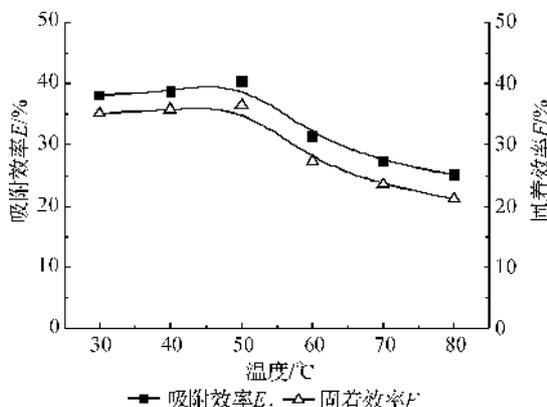


图6 pH为10时温度对真丝织物BTBSA吸附效率和固着效率的影响

速率快速增高<sup>[8]</sup>,使 BTBSA 丧失与丝纤维化学成键的能力,因此  $E$  和  $F$  均有明显降低,由此确定最佳浸渍整理温度为  $50^{\circ}\text{C}$ 。

### 2.2.3 固着时间对真丝表面 BTBSA 吸附效率和固着效率影响

在  $50^{\circ}\text{C}$  和浸渍液  $\text{pH}=10.0$  时,考察了固着时间对  $E$  和  $F$  的影响,结果如图 7 所示。当固着时间由 10 min 延长至 60 min 时, $F$  由 25.8% 增至 41.1%; 延长时间,在高 pH 值下,BTBSA 与纤维分子间形成的化学键可发生断裂<sup>[9]</sup>,因此随着时间延长, $F$  转而降低,当固着时间延长至 90 min 时, $F$  降为 29.5%。

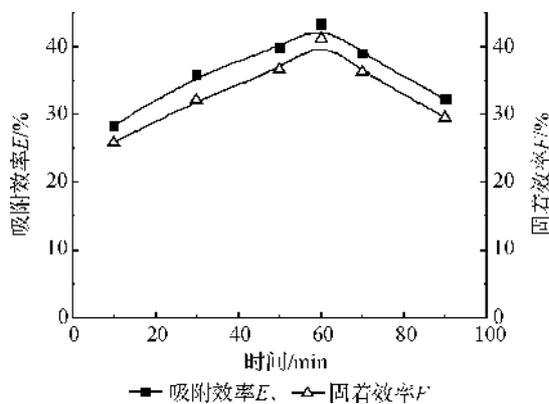


图 7 固着时间对真丝表面 BTBSA 吸附效率和固着效率的影响

### 2.3 整理织物的抗皱性能

图 8 描述了不同  $F$  时,真丝织物干态时的折皱回复性能。整理前,真丝织物经/纬向急弹和缓弹回复角之和分别为  $187^{\circ}$  和  $228^{\circ}$ 。织物经 BTBSA 整理后,干态折皱恢复性能明显提高。当  $F$  为 13.2% 时,急弹和缓弹回复角分别提高至  $224^{\circ}$  和  $266^{\circ}$ ; 随着  $F$  的增大,折皱回复性能进一步提高, $F$  为 41.1% 时,

表 1 整理后织物白度、断裂强力及硬挺度

试样名称	白度/%	经向断裂强力/N	纬向断裂强力/N	经向硬挺度/cm	纬向硬挺度/cm
未经整理 16 电力纺	76.1	340	324	5.1	3.5
BTBSA 整理 16 电力纺	71.5	340	345	5.1	3.4

## 3 结论

合成了分子中含有两个二氯均三嗪基团的新型抗皱整理剂 BTBSA,并测试了不同浸渍整理工艺下的真丝织物表面 BTBSA 的吸附和固着效率,以及整理织物的折皱回复性能。研究表明,BTBSA 可与丝纤维化学成键,并显著提高织物的折皱回复能力;当布面上固着的 BTBSA 质量浓度为 0.86% 时,织物干态缓弹回复角可由  $228^{\circ}$  调高到  $304^{\circ}$ ,急弹回复角可由  $187^{\circ}$  提高到  $255^{\circ}$ ,整理织物已接近耐久压

烫水平;且经 BTBSA 整理的真丝织物断裂强力和硬挺度不变,白度仅略有降低。

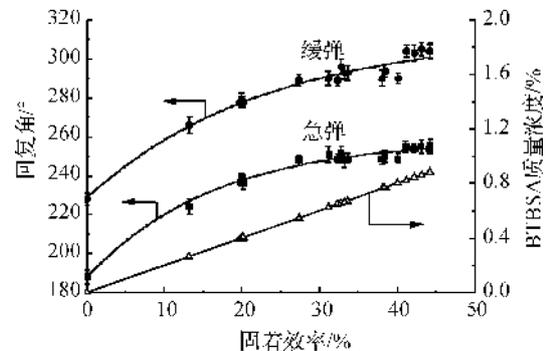


图 8 固着效率与折皱回复角的关系

与之相比,未加纯碱时,虽然  $E$  为 75%,但测得此时  $F$  小于 1%,即 BTBSA 与真丝间未形成共价键链接。织物的折皱回复性能测试表明,急弹和缓弹回复角仅有少量增长,分别为  $210^{\circ}$  和  $255^{\circ}$ ,远低于织物与 BTBSA 键合后的抗皱性能。由此可知,BTBSA 整理织物折皱回复性能的提高主要源于整理剂与纤维间生成的共价交联结构。

### 2.4 整理后织物的白度及断裂强力

表 1 对比了原织物和  $F$  为 41.1% 的整理织物的白度、断裂强力和硬挺度。整理后真丝织物的白度为 71.5%,较原真丝织物仅降低 6%;硬挺度与原样持平;整理后经向和纬向断裂强力基本不变,优于文献<sup>[10]</sup>中树脂整理水平。说明整理剂 BTBSA 对真丝织物的劣化影响不大,这可能与整理剂用量少、作用效率高、等因素有关。

烫水平;且经 BTBSA 整理的真丝织物断裂强力和硬挺度不变,白度仅略有降低。

### 参考文献:

- [1] 杨永元,樊 讯,单国宏,等. 真丝绸防缩抗皱整理技术[J]. 丝绸, 2001 (2): 17-20.
- [2] 巩 蔚. 醚化 2D 树脂的合成及应用[J]. 染整技术, 2001, 23(5): 34-36.
- [3] 李晓光. 织物防皱整理剂 N-羟甲基酰胺化合物的应用现状与前景[J]. 印染, 1993, 19(8): 40-44.

- [4] 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.
- [5] 王建明, 关颖, 刘晨红. 真丝织物的有机硅防皱整理[J]. 北京服装学院学报, 2001, 21(2): 13-16.
- [6] Akbarzadeh A, Mokhtari J, Kolkoochi S, et al. Imparting insect repellency to nylon 6 fibers by means of a novel MCT reactive dye[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(3), 1097-1104.
- [7] 汤艳峰. 交联染色用交联剂的合成及应用性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006: 67-68.
- [8] 邵敏, 邵建中, 刘今强, 等. 丝素与一氯均三嗪型活性染料反应性的 HPLC 研究[J]. 纺织学报, 2007, 28(6): 83-87.
- [9] Marija G. Dye-fiber bond stabilities of some reactive dyes on cotton[J]. Dyes and Pigments, 1999 (40): 225-233.
- [10] 黄颂军, 王树根, 苏开第, 等. 预催化醚化 2D 树脂泛研究[J]. 纺织科技进展, 2008 (3): 12-16.

## Synthesis of Silk Fabrics Anti-wrinkle Agent Containing Dual-dichloro-S-triazine Group

ZONG Xiang<sup>a</sup>, YANG Lei<sup>a,b</sup>, SHEN Yi-feng<sup>a,b</sup>

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In this study, cyanuric chloride and metaphenylene diamine mono-sulfoacid served as raw materials to synthesize the finishing agent containing two dichloro-s-triazine group (BTBSA) in its molecules. The finishing agent was applied for anti-wrinkle finishing of silk fabrics through dipping finishing process. The effects of the pH value of the dipping solution, its temperature and time on the adsorption and fixation efficiency of BTBSA on the surface of silk fabrics were studied, and the properties of fabrics were measured. The results show that: the adsorption and fixation efficiency of BTBSA reach the maximum values (43.3% and 41.1%, respectively) under such conditions; pH value 10, temperature 50°C and time 60min. After finishing, crease recovery performance of silk fabrics greatly improves. Especially, under the optimum finishing conditions, the cute and slow wrinkle recovery angles improve from 187° and 228° to 255° and 304°, respectively. The whiteness, breaking strength and stiffness of the finished silk fabrics basically remain unchanged.

**Key words:** silk fabric; anti-wrinkle; crease recovery angle; breaking strength; stiffness

(责任编辑: 许惠儿)