

纺织染整助剂

硅氧烷低聚物的合成及其在泡沫染色中的应用

朱小娜, 王晓*, 艾莎, 魏菊, 陈茹

(大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 为了通过泡沫染色和光固化改善棉织物的染色性能, 合成了一种含有不饱和双键的硅氧烷低聚物, 设计了合适的含有聚合型黄色蒽醌染料、硅氧烷低聚物、光引发剂 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦 (TPO)、表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 的泡沫体系对棉织物进行泡沫染色。采用 ^1H NMR 和 GPC 分析了硅氧烷低聚物的化学结构和相对分子质量分布, 采用 FTIR 表征了硅氧烷低聚物和染色棉织物的化学结构, 采用 SEM 观察染色棉织物的表面形态。探讨了硅氧烷低聚物用量、染料用量、SDS 质量浓度、TPO 用量对泡沫性能和染色性能的影响, 分析了硅氧烷低聚物的固色机理。结果表明, 染料质量浓度 30 g/L、硅氧烷低聚物用量为染料质量的 2 倍、SDS 质量浓度 2.0 g/L、TPO 用量为染料质量的 5%、紫外光照时间 5 min 时, 染色织物染色深度可达 5.70, 耐皂洗色牢度和干/湿摩擦色牢度均为 4~5 级, 水接触角为 110.1° , 紫外防护系数 >50 。硅氧烷低聚物通过侧基上的不饱和双键发生自由基聚合和硅醇基偶合交联实现固色, 并赋予织物良好的疏水性能和抗紫外线性能。

关键词: 硅氧烷低聚物; 棉织物; 泡沫染色; 光固化; 染色性能; 染整助剂

中图分类号: TS193.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 02-0407-08

Synthesis of siloxane oligomer and its application in foam dyeing

ZHU Xiaona, WANG Xiao*, AI Sha, WEI Ju, CHEN Ru

(School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China)

Abstract: In order to improve the dyeing performance of cotton fabric *via* foam dyeing and photocuring, a siloxane oligomer containing unsaturated double bonds was synthesized and used in preparation of a suitable foam system along with polymeric yellow anthraquinone dye, 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenyl phosphine oxide (TPO) as photoinitiator, and sodium dodecyl sulfate (SDS) as surfactant for foam dyeing of cotton fabrics. The chemical structure and relative molecular mass distribution of siloxane oligomer, as well as the chemical structure and morphology of dyed cotton fabric were characterized and analyzed by ^1H NMR, GPC, FTIR and SEM, respectively. The effects of siloxane oligomer amount, dye amount, mass concentration of SDS, TPO amount on foam performance and dyeing performance were then investigated, followed by analysis on the color fixation mechanism of siloxane oligomer. The results showed that the dye depth of 5.70, both color fastness to soaping and to dry/wet rubbing of 4~5, ultraviolet protection factor >50 and water contact angle of 110.1° were achieved when the mass concentration of dye was 30 g/L, the amount of silicone oligomer was twice the dye mass, the mass concentration of SDS was 2.0 g/L, the amount of TPO was 5% of the dye mass, and UV irradiation time of 5 min. The siloxane oligomer achieved color fixation through free radical polymerization and silanol conjugate crosslinking of unsaturated double bonds on the side group, which made the dyed cotton fabric have good hydrophobic and UV resistance.

Key words: siloxane oligomer; cotton fabric; foam dyeing; photocuring; dyeing performance; finishing auxiliaries

收稿日期: 2022-07-15; 定用日期: 2022-11-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220661

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金 (51803017); 辽宁省教育厅 2021 年度科学研究经费项目 (面上项目) (LJKZ0530)

作者简介: 朱小娜 (1994—), 女, 硕士生, E-mail: 1095463092@qq.com。联系人: 王晓 (1980—), 女, 教授, E-mail: wangxiao@dlpu.edu.cn。

当前社会水资源短缺,减少染色用水以及废液的排放已成为整个印染行业首要解决的问题。泡沫染色是一种以空气代替水为染色介质的加工技术,可作为一种清洁生产方式用于染整行业^[1]。泡沫染色技术符合当今社会节能减排的要求,具有极高的推广价值。

目前,泡沫染色的研究主要集中在工艺优化以及设备的改进上^[2]。其中,泡沫染色织物的固色常采用以下两种方法:一是采用改性染料对棉织物进行泡沫染色,通过光接枝进行固色^[3-5];二是采用UV光固化技术,在染色体系中加入光固化剂以达到固色的目的^[6-7]。后一种方法适用范围广,可应用于大部分染料的固色。目前,光固化体系中常用的光固化剂为丙烯酸酯型聚氨酯,但因其光固化成膜性、耐水性和力学性能差在纺织领域的应用上受到了限制^[8]。光固化聚硅氧烷具有无机和有机基团的特殊分子结构,因而具有更加优异的化学和物理性能,应用广泛^[9-10]。此外,聚硅氧烷因其重复的Si—O主链结构和Si—CH₃侧基结构使其较其他材料具有表面张力低^[11],在纤维表面具有良好的铺展成膜性,常作为纺织品整理剂。在侧基中引入功能化基团可成为功能整理剂,比如引入烷基等疏水基团可以赋予织物疏水性^[12-13],引入苯环、二苯甲酮等具有吸收紫外线能力的基团可以赋予织物抗紫外老化性^[14-15]。在聚硅氧烷整理剂的基础上,在侧基上引入不饱和双键,使其具有光固化能力,从而具有更加优异的成膜性^[16-17]。迄今为止,大部分国内外研究学者采用硅氧烷作为改性单体运用到光固化涂料印花^[18-19],或者将高相对分子质量聚硅氧烷直接应用于纺织品整理^[20],但以纯有机硅光固化低聚物的形式在织物固色或整理等方面应用相对较少。硅氧烷低聚物具有聚合度低、黏度低和分子链短的优点,既可以在油性体系中溶解,又可以在亲水体系中溶解或分散^[21],可直接加入染色体系而实现染色固色同步。同时,以不饱和双键作为UV光固化聚硅氧烷的反应活性基团具有光固化速度快、反应活性高的优点。

本文拟以甲基乙氧基二乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷为原料,在酸性条件下进行水解缩聚,形成含有甲基、苯基和乙烯基的活性硅氧烷低聚物,并应用于聚合型黄色蒽醌染料的泡沫染色体系。对棉织物进行泡沫染色和UV光固化固色,硅氧烷低聚物形成网状交联结构将染料包覆在纤维上,可以提高染色棉织物的色牢度,同时赋予织物一定的疏水和抗紫外线的复合功能性,为棉织物新型染色技术的开发与提升提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

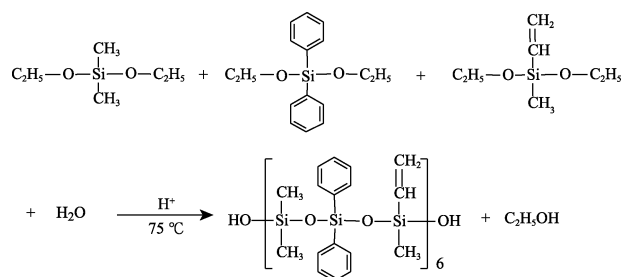
纯棉平纹织物(经纬密度为324根/10 cm×278根/10 cm);甲基乙氧基二乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、2,4,6-三甲苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO),AR,北京百灵威科技有限公司;聚合型黄色蒽醌染料,实验室自制^[3];十二烷基硫酸钠(SDS),AR,天津市光复精细化工研究所;曲拉通X100,AR,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,AR,天津市富宇精细化工有限公司;盐酸(质量分数36%~38%),*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),AR,天津市科密欧化学试剂有限公司。

AS系列超声清洗机,天津奥特塞恩斯仪器有限公司;SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司;EMS-8A型定时数显磁力搅拌器,天津市欧诺仪器仪表有限公司;BAO-80A型精密鼓风干燥箱,上海施都凯仪器设备有限公司;Spectrum One-B型傅里叶变换红外光谱仪,美国PE公司;AVANCE III 400 MHz 超导核磁共振波谱仪,瑞士Bruker公司;Waters 2414凝胶渗透色谱仪(GPC),美国Waters公司;JSM-6460LV型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;CM-3600D分光测色仪,上海凯得色彩管理有限公司;UVACUBE 100紫外光固化箱,上海尔迪仪器科技有限公司;YG(B)026HC-500型电子织物强力测试仪、YG821L型织物风格仪,山东莱州市电子仪器厂;YG461Z型电脑式透气性测试仪,中国宁波纺织仪器厂;YG(B)912E型纺织品防紫外线性能测试仪,温州市大荣纺织仪器有限公司;SW-12A耐洗色牢度试验机,无锡纺织仪器厂;KRUSS DSA25标准型接触角测量仪,克吕士科学仪器(上海)有限公司。

1.2 实验方法

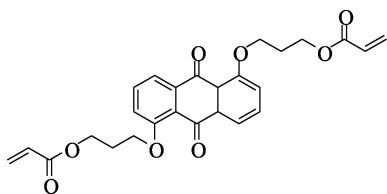
1.2.1 硅氧烷低聚物合成

将18 mL(0.1 mol)甲基乙氧基二乙氧基硅烷、8.2 mL(0.05 mol)二甲基二乙氧基硅烷、13.1 mL(0.05 mol)二苯基二乙氧基硅烷和3.6 mL去离子水加入到三口烧瓶中,开启搅拌预热至75 ℃,而后加入催化剂盐酸,调节体系pH为4,反应5 h。反应结束后旋蒸除去乙醇及水,形成透明特性黏度为1.73 dL/g的硅氧烷低聚物。反应式如下所示。



1.2.2 棉织物光固化染色

采用超声清洗机(功率 60 W, 超声频率 40 kHz) 超声 5 min, 使质量浓度为 30 g/L 聚合型黄色蒽醌染料均匀地分散在去离子水中, 加入染料质量 2 倍的硅氧烷低聚物、质量浓度为 1 g/L 的曲拉通 X100 和质量浓度为 2 g/L 的发泡剂 SDS, 将染料质量 5% 的 TPO 溶于 0.5 mL 无水乙醇后加入体系中, 浴比(棉织物质量和染液体积之比, g : mL, 下同) 为 1 : 2, 打蛋器搅拌 1 min 使染液体系发泡, 将泡沫全部均匀地涂抹在 3 g 棉织物上, 随后经紫外光固化箱照射 5 min, 光照能量为 1.73 J/cm², 再放入 85 °C 精密鼓风干燥箱中干燥 1 h 后, 皂洗, 85 °C 干燥 1 h, 制备光固化泡沫染色棉织物。重复上述操作且不进行紫外光照射, 制备未光固化泡沫染色棉织物。染液体系中不加入硅氧烷低聚物, 重复上述操作制备光接枝泡沫染色棉织物。聚合型黄色蒽醌染料的化学结构式如下所示。



1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 化学结构表征和表面形貌观察

参照文献[21], 采用傅里叶变换红外光谱仪和扫描电子显微镜对硅氧烷低聚物和染色前后棉织物的化学结构和染色前后棉织物的表面形貌进行表征。采用超导核磁共振波谱仪对硅氧烷低聚物的化学结构进行表征, 溶剂为氘代氯仿。采用凝胶渗透色谱仪对硅氧烷低聚物的相对分子质量进行测定, 测试条件: 柱温 35 °C, 以 HPLC 级四氢呋喃(THF) 为淋洗液, 流速为 1 mL/min, 标样为聚苯乙烯。

1.3.2 性能测试

染色深度(K/S值)测试: 采用分光测色仪测定染色棉织物 K/S 值, 该值越大则颜色越深。

发泡比和半衰期测试: 参照文献[3]对染液体系的发泡比和泡沫的半衰期进行测试。

摩擦色牢度测试: 参照 GB/T 3920—2008《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》进行测试。

耐皂洗色牢度测试: 参照 GB/T 3921—2008《纺织品色牢度试验 耐皂洗色牢度》进行测试, 采用实验方法 A 进行皂洗。

抗紫外性测试: 参照 GB/T 18830—2009《纺织品防紫外性能的评定》进行测试。

水接触角测试: 使用座滴法在标准型接触角测量仪上对染色前后棉织物的水接触角进行测量, 每

滴水体积为 5 μL。

参照文献[22]对染色棉织物进行拉伸性能、透气性、活络率的测试。

黏度测试: 使用乌氏黏度计在 25 °C 下测定硅氧烷低聚物的特性黏度, 毛细管内径为 0.4 mm, 溶剂为 DMF, 硅氧烷低聚物质量浓度为 5.25 g/dL, 采用式(1)进行计算:

$$[\eta] = \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{\rho} \quad (1)$$

式中: $[\eta]$ —特性黏度, dL/g; ρ —质量浓度, g/dL; t —待测溶液的下落时间, s; t_0 —纯溶剂的下落时间, s。

2 结果与讨论

2.1 硅氧烷低聚物的表征

2.1.1 硅氧烷低聚物的 FTIR 分析

图 1 为硅氧烷低聚物的 FTIR 谱图。

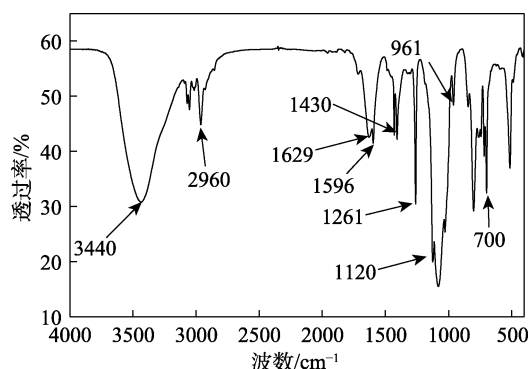


图 1 硅氧烷低聚物的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of siloxane oligomer

由图 1 可见, 在 1033~1136 cm⁻¹ 处出现一个较宽的吸收峰, 为 Si—O—Si 键的伸缩振动; 1120 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 Si—Ph (Ph 为苯基) 中苯环的伸缩振动; 961 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于—Si—CH=CH₂ 中 CH₂ 的非平面摇摆振动吸收峰和 Si—O—CH₂—CH₃ 中的硅氧键振动吸收峰的重合^[23]。在 2960 cm⁻¹ 处的吸收峰为—O—CH₂—CH₃ 中 C—H 键的伸缩振动, 这可以说明硅氧烷低聚物中存在未水解完的—O—CH₂—CH₃。700 cm⁻¹ 处吸收峰为苯环上 C—H 的弯曲振动。在 1629 和 1596 cm⁻¹ 处的吸收峰为苯环中 C=C 键的伸缩振动和—Si—CH=CH₂ 中 C=C 键的伸缩振动。1430 cm⁻¹ 处吸收峰为苯环的伸缩振动^[14]。1407 cm⁻¹ 处吸收峰为 Si—CH=CH₂ 中 C=C 键的剪式振动^[24]。3440 cm⁻¹ 处的吸收峰为—Si—OH 中—OH 的伸缩振动, 1261 cm⁻¹ 处出现一个尖锐且较强的吸收峰, 该吸收峰为—Si—CH₃ 中甲基对称变形振动。经上述分析可以得出, 二甲基二乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷和乙烯

基二乙氧基硅烷采用酸性水解缩聚法合成含有不饱和双键及硅醇键的硅氧烷低聚物^[25-26]。

2.1.2 硅氧烷低聚物的 ¹HNMR 分析

图 2 为硅氧烷低聚物的 ¹HNMR 谱图。

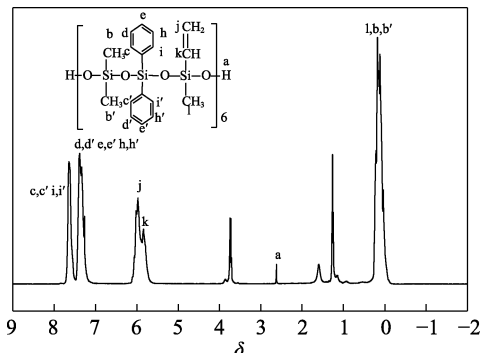


图 2 硅氧烷低聚物的 ¹HNMR 谱图

Fig. 2 ¹HNMR spectrum of siloxane oligomer

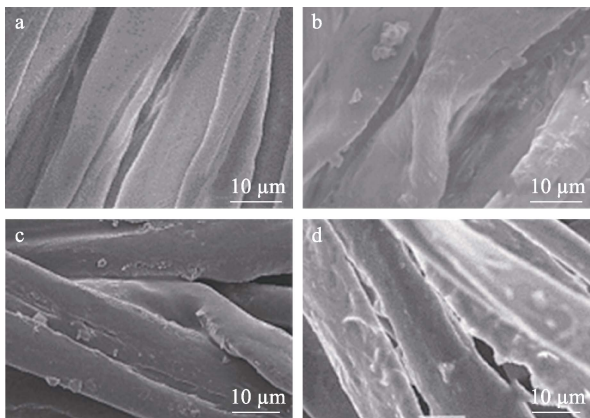
由图 2 可知, $\delta=0.04\sim 0.25$ 处的化学位移为—Si—CH₃ 上的质子信号峰, $\delta=1.23\sim 1.29$ 和 $\delta=3.69\sim 3.78$ 处的化学位移分别为未水解完全的—Si—O—CH₂—CH₃ 中甲基和亚甲基上的质子峰, $\delta=7.34\sim 7.63$ 处的化学位移为—Si—Ph 上的质子峰, $\delta=7.26$ 为溶剂 CDCl₃ 上的质子峰, $\delta=5.80\sim 6.10$ 处的化学位移为—Si—CH=CH₂ 上的质子峰, $\delta=2.61$ 处的化学位移为—Si—OH 上的质子峰。因此, 产物中含有不饱和双键和硅醇键。

2.1.3 硅氧烷低聚物的 GPC 和特性黏度分析

硅氧烷低聚物的 GPC 和乌式黏度计测试可知, 本文合成的硅氧烷低聚物主产物的数均相对分子质量为 2257, 相对分子质量分布指数为 1.23, 特性黏度为 1.73 dL/g, 结合 FTIR 和 ¹HNMR 谱图分析认定合成了硅氧烷低聚物。

2.2 染色棉织物表面形貌分析

图 3 为染色前后棉织物的 SEM 图。



a—原棉织物; b—光接枝泡沫染色棉织物; c—未光固化泡沫染色棉织物; d—光固化泡沫染色棉织物

图 3 染色前后棉织物的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of cotton fabrics before and after dyeing

由图 3a 可见, 原棉织物纤维表面较光滑平整, 且表面无多余附着物。由图 3b 可见, 无硅氧烷低聚物光接枝泡沫染色棉织物表面观察到固着疏水性染料颗粒。由图 3c 可见, 加入硅氧烷低聚物的未光固化染色棉织物表面有少量染料颗粒被一层薄薄的泡沫膜包裹着固着在棉织物表面。由图 3d 可见, 加入硅氧烷低聚物光固化后, 发现硅氧烷低聚物形成的较明显的膜将染料包裹固着在纤维表面。这说明含有硅氧烷低聚物的泡沫染色体系在紫外光照和加热的条件下硅氧烷低聚物上的不饱和双键和硅醇分别发生了不同程度的交联反应。

2.3 染色棉织物 FTIR 分析

图 4 为染色前后棉织物的 FTIR 谱图。

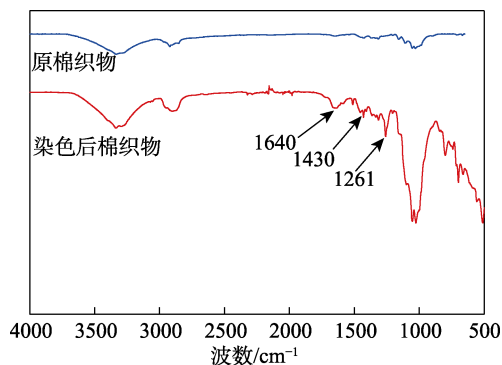


图 4 染色前后棉织物的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of cotton fabric before and after dyeing

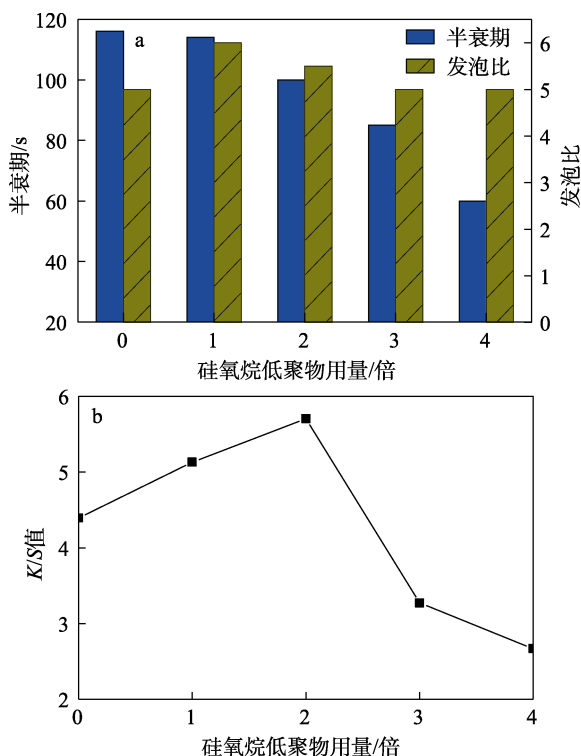
由图 4 可见, 光固化泡沫染色棉织物 FTIR 在 1000~1136 cm⁻¹ 处吸收峰透过率明显增强, 说明存在 Si—O—Si 键, 1261 cm⁻¹ 处出现—Si—CH₃ 键的伸缩振动特征吸收峰, 1430 cm⁻¹ 处吸收峰为苯环伸缩振动, 1596 cm⁻¹ 处—Si—CH=CH₂ 中 C=C 键的伸缩振动吸收峰消失, 在 1640 cm⁻¹ 处出现了染料中的 C=O 键的伸缩振动吸收峰, 结合光固化泡沫染色棉织物的 SEM 图, 可知硅氧烷低聚物和染料被成功地引入到棉织物纤维上, 且硅氧烷低聚物经紫外光照射后双键打开在棉织物纤维上聚合交联成膜, 完成了棉织物染色。

2.4 染色性能分析

2.4.1 硅氧烷低聚物用量对泡沫及染色性能的影响

设定聚合型黄色蒽醌染料质量浓度为 30 g/L、SDS 质量浓度为 2.0 g/L、TPO 质量为染料质量的 5%、质量浓度 1 g/L 的曲拉通 X100、浴比为 1 : 2、棉织物 3 g, 紫外光照时间 5 min, 探讨硅氧烷低聚物用量(对染料质量的倍数)对泡沫及染色性能的影响, 结果见图 5。由图 5 可知, 硅氧烷低聚物用量对发泡比的影响不大, 但随着硅氧烷低聚物用量的增加, 泡沫半衰期逐渐减小, 这是因为, 硅氧烷

低聚物低的表面张力不利于泡沫的稳定^[27]。但随着硅氧烷低聚物用量的增加, 染色棉织物的 K/S 值先增加后降低, 在硅氧烷低聚物用量达到染料质量的 2 倍时, 染色性能最好。这是因为, 硅氧烷低聚物用量的增加有利于其在纤维表面成膜时包覆更多的染料分子, 但过量的硅氧烷低聚物会使染料不能良好地分散在泡沫体系中, 从而出现 K/S 值先增加后降低的现象。因此, 当硅氧烷低聚物用量为染料质量的 2 倍, 染色织物具有最佳的染色性能。



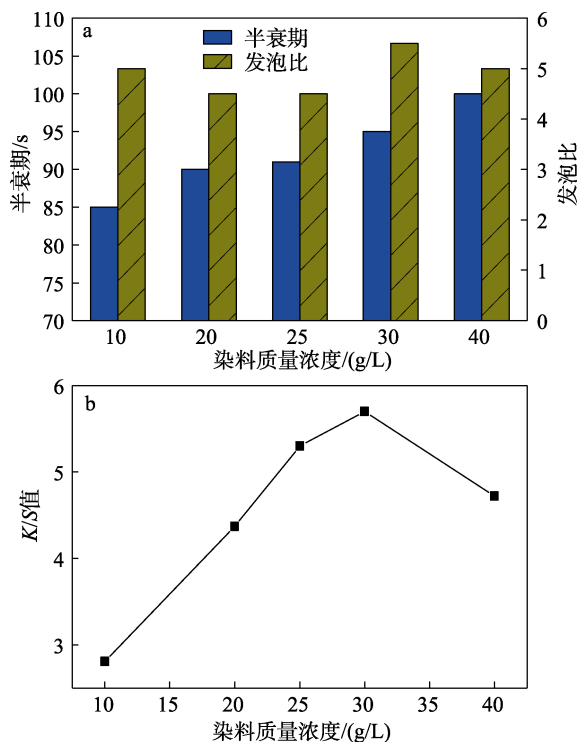
a—硅氧烷低聚物用量对泡沫性能的影响; b—硅氧烷低聚物用量对棉织物染色性能的影响

图 5 硅氧烷低聚物用量对泡沫及染色性能的影响

Fig. 5 Effects of siloxane oligomer amount on foam and dyeing performance

2.4.2 染料质量浓度对泡沫及染色性能的影响

设定硅氧烷低聚物用量为染料质量的 2 倍、SDS 质量浓度为 2.0 g/L、TPO 质量为染料单体质量的 5%、质量浓度 1 g/L 的曲拉通 X100、浴比为 1 : 2、棉织物 3 g, 紫外光照时间 5 min, 探讨染料质量浓度对泡沫及染色性能的影响, 结果见图 6。由图 6 可知, 染料质量浓度对发泡比的影响不大, 但随着染料质量浓度的增加, 泡沫半衰期增大, 染色棉织物的 K/S 值先增加后降低, 这是因为, 随着染料质量浓度的增加, 单位体积内染料分子的数目增加, 有利于接枝染色, 但染料质量浓度 > 30 g/L 后, 染液的黏度过大, 紫外光照射时泡沫不能充分破裂, 部分染料未能成功接枝到织物上, 导致 K/S 值下降^[28]。所以, 最佳的染料质量浓度为 30 g/L。



a—染料浓度对泡沫性能的影响; b—染料质量浓度对棉织物染色性能的影响

图 6 染料质量浓度对泡沫及染色性能的影响

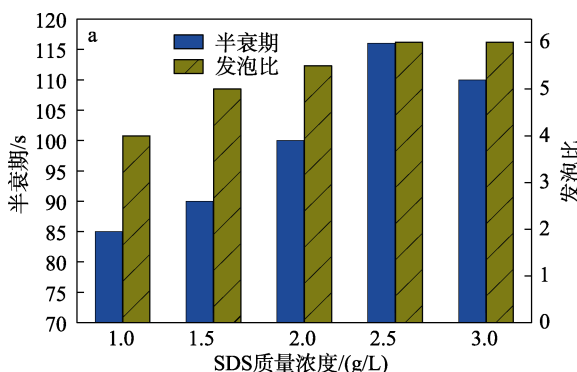
Fig. 6 Effects of mass concentration of dye on foam and dyeing performance

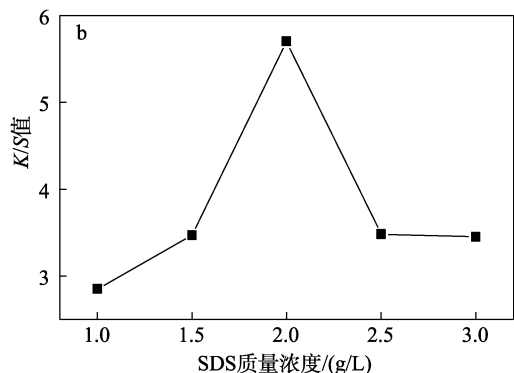
2.4.3 SDS 用量对泡沫及染色性能的影响

设定硅氧烷低聚物用量为染料质量的 2 倍、聚合型黄色蒽醌染料的质量浓度为 30 g/L、浴比为 1 : 2、棉织物 3 g, TPO 质量为染料质量的 5%、质量浓度为 1 g/L 的曲拉通 X100、紫外光照时间 5 min, 探讨 SDS 质量浓度对泡沫及染色性能的影响, 结果见图 7。

由图 7 可知, 随着 SDS 质量浓度的增加, 泡沫的发泡比和泡沫半衰期都逐渐增大, 染色棉织物的 K/S 值先增加后降低。这是因为, SDS 作为表面活性剂可以使染液表面张力降低, 并且在机械作用下能促进泡沫的形成^[29]。

发泡比的增大有利于泡沫在织物上均匀分布, 但当 SDS 质量浓度 > 2.0 g/L 后, 将导致泡沫破裂困难, 使染色棉织物的 K/S 值降低。因此, 当 SDS 质量浓度在 2.0 g/L 时, 染色织物的 K/S 值达到最大值, 为 5.70。





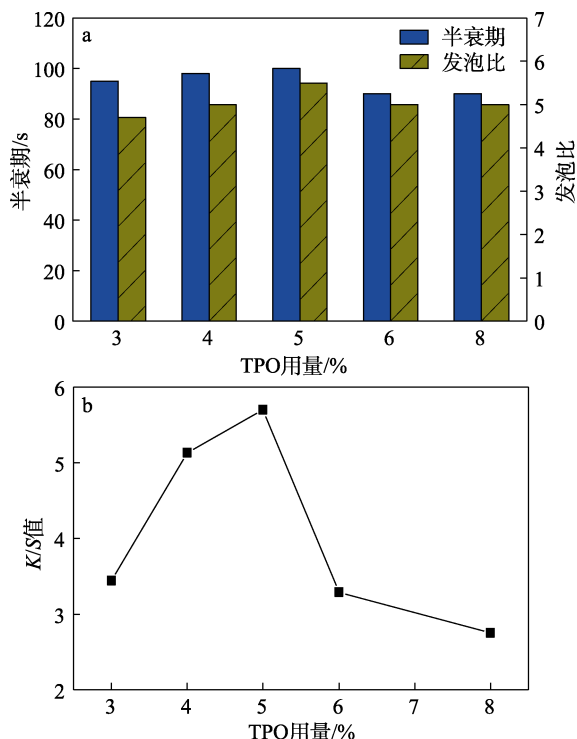
a—SDS 质量浓度对泡沫性能的影响；b—SDS 质量浓度对棉织物染色性能的影响

图 7 SDS 质量浓度对泡沫及染色性能的影响

Fig. 7 Effects of SDS mass concentration on foam and dyeing performance

2.4.4 TPO 用量对泡沫及染色性能的影响

设定硅氧烷低聚物用量为染料质量的 2 倍、聚合型黄色蒽醌染料的质量浓度为 30 g/L、SDS 质量浓度为 2.0 g/L、质量浓度 1 g/L 的曲拉通 X100、浴比为 1 : 2、棉织物 3 g、紫外光照时间 5 min，探讨 TPO 用量（以染料质量为基准，下同）对泡沫及染色性能的影响，结果见图 8。



a—TPO 用量对泡沫性能的影响；b—TPO 用量对棉织物染色性能的影响

图 8 TPO 用量对泡沫及染色性能的影响

Fig. 8 Effects of TPO amount on foam and dyeing performance

由图 8 可知，改变 TPO 用量对染液的发泡比和半衰期影响很小。而染色棉织物的 K/S 值先增加后降低。这是因为，随着 TPO 用量的增加，体系中自由基数目增多，有利于染料和硅氧烷低聚物与纤维

接枝聚合，但过多的自由基也会导致在光固化过程中，染料、硅氧烷低聚物更容易发生均聚反应，使染色棉织物的 K/S 值降低^[30]。因此，当 TPO 用量为染料质量的 5% 时，染色织物达到最佳的染色效果。

2.4.5 染色色牢度分析

表 1 为不同染色条件染色棉织物的 K/S 值和色牢度。

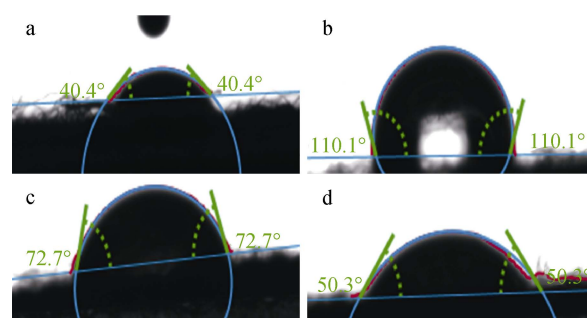
表 1 不同染色条件染色棉织物的 K/S 值和色牢度
Table 1 K/S value and color fastness of dyed cotton fabrics under different dyeing conditions

样品	K/S 值	耐皂洗色牢度/级			色牢度/级	
		变色	棉沾	毛沾	干摩擦	湿摩擦
光固化泡沫染色	5.70	4~5	5	5	4~5	4~5
未光固化泡沫染色	2.57	4	4~5	4~5	4~5	4
光接枝泡沫染色	4.39	4	4~5	4~5	4	4

由表 1 可以看出，光固化泡沫染色棉织物的 K/S 值为 5.70，均大于未光固化泡沫染色棉织物、光接枝泡沫染色棉织物。同时光固化泡沫染色棉织物的摩擦色牢度及耐皂洗色牢度均为 4~5 级，较未光固化泡沫染色棉织物、光接枝泡沫染色棉织物提高 1~2 级。这是因为，加入硅氧烷低聚物光固化后，硅氧烷低聚物在纤维表面形成的较明显的膜将染料包裹固着在纤维表面。

2.4.6 疏水性能分析

图 9 为不同染色条件染色棉织物的水接触角。



a—原棉织物；b—光固化泡沫染色棉织物；c—未光固化泡沫染色棉织物；d—光接枝泡沫染色棉织物

图 9 不同染色条件染色棉织物的水接触角

Fig. 9 Water contact angle of dyed cotton fabrics under different dyeing conditions

由图 9 可见，原棉织物、光固化泡沫染色棉织物、未光固化泡沫染色棉织物、光接枝泡沫染色棉织物的水接触角分别为 40.4°、110.1°、72.7°、50.3°。与原棉和光接枝泡沫染色棉织物相比，使用硅氧烷低聚物处理的染色棉织物水接触角均增大，表面疏水性也增加。这是因为，纤维表面成膜中所含有的柔性 Si—O—Si 主链和朝外分布的 Si—CH₃ 疏水侧基使其获得了较低的表面能，增加了织物的疏水性^[31]，与未光固化泡沫染色棉织物相比，光固化泡沫染色

棉织物具有更大的水接触角。这是因为, UV 光辐照和泡沫整理方式有利于硅氧烷低聚物侧链上不饱和双键的聚合及染液体系在织物表面的均匀分布, 增加了硅氧烷低聚物成膜连续性, 使棉织物的疏水性增加。

2.4.7 抗紫外性能分析

表 2 为不同染色条件染色棉织物的抗紫外性能。

表 2 不同染色条件染色棉织物的抗紫外性能

Table 2 Anti-UV performance of dyed cotton fabrics under different dyeing conditions

样品	透射比/%		UPF 值
	UVA	UVB	
原棉织物	2.8	2.9	32
光固化泡沫染色棉织物	1.6	1.2	>50
未光固化泡沫染色棉织物	2.1	1.9	44
光接枝泡沫染色棉织物	2.8	1.9	43

由表 2 可以看出, 与原棉织物相比, 染色后棉织物抗紫外性能均有所提高。防护系数 (UPF) 值均 >40, 其中, 光固化泡沫染色棉织物的 UPF 值 >50, UVA (为波长为 320~420 nm 的紫外线) 和 UVB (为波长为 280~320 nm 的紫外线) 透射比 ≤ 2.8%, 即证明染色后织物具有防紫外线性能。且光固化染色棉织物的 UPF 值较未光固化泡沫染色和光接枝泡沫染色棉织物具有更好的抗紫外线性能, 说明含有苯环的硅氧烷低聚物在纤维表面成膜对紫外线有一定的吸收作用, 并且在硅醇键偶合成膜的基础上光固化使硅氧烷低聚物通过不饱和双键发生自由基聚合成膜, 在纤维表面获得更连续更好的成膜性, 从而获得更好的抗紫外线性能。

2.4.8 物理机械性能分析

表 3 为不同染色条件染色棉织物的物理性能。

表 3 不同染色条件染色棉织物的物理性能

Table 3 Physical properties of dyed cotton fabrics under different dyeing conditions

样品	透气率 (mm/s)	棉织物拉伸性能		织物风格
		断裂强力 /N	伸长率 /%	活络率 /%
原棉织物	251.6	375.87	11.14	51.84
光固化泡沫染色棉织物	205.1	425.69	12.84	41.18
未光固化泡沫染色棉织物	210.6	381.64	13.71	47.29
光接枝泡沫染色棉织物	223.8	362.89	12.12	45.08

由表 3 可以看出, 光固化泡沫染色棉织物、未光固化泡沫染色棉织物、光接枝泡沫染色棉织物较原棉织物的透气率分别降低了 18.5%、16.3% 和 11.0%, 且含硅氧烷低聚物体系的染色棉织物透气率较原棉织物下降得更多, 这是因为, 硅氧烷低聚物

在纤维表面成膜, 使纤维间的空隙减小。光固化泡沫染色棉织物活络率为 41.18%, 较原棉活络率 (51.84%) 及未光固化泡沫染色棉织物的活络率 (47.29%) 略有下降, 说明光固化泡沫染色棉织物手感略显呆滞, 但影响不大。光固化泡沫染色棉织物和未光固化泡沫染色棉织物的断裂强力和伸长率分别为 425.69 N、12.84% 和 381.64 N、13.71%, 均高于原棉织物 (375.87 N 和 11.14%) 和光接枝泡沫染色棉织物 (362.89 N 和 12.12%), 这是因为, 含有硅氧烷低聚物体系的染色棉织物在经紫外光照射和加热干燥的过程中硅氧烷低聚物侧链上的不饱和双键发生自由基聚合和硅醇键偶合形成的聚硅氧烷高分子膜将染料包裹固着在纤维表面^[32], 在纤维表面形成的柔性膜均匀地分布了应力, 减少了应力的集中^[33-34], 使断裂强力和断裂伸长率增加。

3 结论

本研究合成了一种具有紫外光固化性能的硅氧烷低聚物, 在紫外光照射和加热干燥时硅氧烷低聚物侧链上的不饱和双键发生自由基聚合和硅醇基偶合交联反应, 在纤维表面形成的膜, 提高了棉织物泡沫染色的染色深度和染色牢度。确定了聚合型黄色蒽醌染料、硅氧烷低聚物、光引发剂 TPO、十二烷基硫酸钠的泡沫体系对棉织物的最佳染色工艺为: 染料质量浓度 30 g/L、硅氧烷低聚物用量为染料质量的 2 倍、SDS 质量浓度 2.0 g/L、TPO 为染料单体质量的 5%, 紫外光照 5 min。此时染色棉织物的 *K/S* 值为 5.70, 水接触角为 110.1°, 紫外防护系数 (UPF) >50, 耐皂洗色牢度和干/湿摩擦色牢度达 4~5 级。与光接枝泡沫染色棉织物和未光固化泡沫染色棉织物相比, 光固化泡沫染色棉织物具有更好的染色性能和染色牢度, 且泡沫施加染液的方式具有节水节能的优点, 同时采用该硅氧烷低聚物作为光固化剂赋予棉织物更加优异的疏水性能和抗紫外线性能。

参考文献:

- [1] FEI L (费良), YIN Y J (殷允杰), WANG C X (王潮霞). Overview of novel foam dyeing and finishing[J]. *Textile Auxiliaries* (印染助剂), 2020, 37(8): 1-5.
- [2] CHEN Y (陈英), SONG F J (宋富佳), LI C H (李成红), *et al.* Research progress of less water and anhydrous dyeing technology[J]. *China Textile Leader* (纺织导报), 2021, (5): 26-31.
- [3] MA J L (马金丽), WANG X (王晓), AI S (艾莎), *et al.* Synthesis of yellow anthraquinone dye and photo-grafting dyeing performance based on sodium dodecyl sulfate foam system[J]. *Journal of Dalian Polytechnic University* (大连工业大学学报), 2021, 40(2): 140-144.
- [4] DONG Y Y, ZHENG L J, WEI J, *et al.* UV-grafting coloration of cotton and wool fabrics using bismethacrylated quinizarin dye[J]. *Fibers and Polymers*, 2016, 17(10): 1598-1604.

- [5] LI H (李华). Research on UV grafting clean dyeing of cellulose fabric[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连工业大学), 2014.
- [6] YANG F (杨帆), CHEN Y H (陈远辉), GU C C (顾晨成), *et al.* Printing performance of UV curable waterborne polyurethane acrylate adhesive[J]. Journal of Textile Research (纺织学报), 2016, 37(3): 82-86.
- [7] SONG Y (宋玉), WU M (吴敏), JI L H (计丽虹), *et al.* UV light-curing preparation of polyurethane film and its application in coating finishing of cotton fabric[J]. Journal of Textile Research (纺织学报), 2014, 35(6): 89-93.
- [8] WAN C L (万成龙), HE J (贺建). Preparation of waterborne UV-curable polyurethane acrylate resins[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition) (北京化工大学学报: 自然科学版), 2010, 37(5): 93-97.
- [9] LIU C L (刘长利), WU W J (吴文健), ZHANG X A (张学骞), *et al.* Research progress of photocurable silicone material[J]. Materials Reports (材料导报), 2006, 20(4): 44-48.
- [10] CHEN L (陈琳). Research on silicone-based high temperature coating[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2011.
- [11] CAO Y (操越), CHENG J Y (程继业), SUN F (孙芳). Synthesis characterization and performances of UV-curable polysiloxane-modified polyether polyurethane acrylate prepolymer[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2015, 32(12): 1321-1326.
- [12] XU Z S (许湧深), DAI J H (戴建华), ZHANG M L (张敏莲), *et al.* Synthesis and characterization of polystyrene-g-polydimethylsiloxane copolymers[J]. CIESC Journal (化工学报), 2005, (6): 1120-1123.
- [13] XIA L, LU S R, ZHONG B, *et al.* Effect of boron doping on waterproof and dielectric properties of polyborosiloxane coating on SiO₂/SiO₂ composites[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2019, 32(8): 2017-2027.
- [14] LI H B (李海波), AN Q F (安秋凤), LI X L (李晓璐), *et al.* Preparation and application of nano composite anti-UV silicone finishing agent[J]. Textile Auxiliaries (印染助剂), 2017, 34(6): 10-14.
- [15] ZHU H J (朱淮军). Study on the preparation and performance of phenyl polysiloxane[D]. Guangzhou: South China University (华南理工大学), 2017.
- [16] LU Y T (卢依婷), LI S (李松), HUANG Y G (黄宇刚). Study on preparation and properties of flexible chain photosensitive silicone prepolymer[J]. Thermosetting Resin (热固化树脂), 2022, 37(1): 16-21.
- [17] JIANG B, SHI X R, ZHANG T, *et al.* Recent advances in UV/thermal curing silicone polymers[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435(P1): 134843.
- [18] GAO M (高敏). Synthesis and properties of silicon containing photopolymerization monomers[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2017.
- [19] LIAO Z F (廖正福), PANG L X (庞来兴), YUAN H Y (袁慧雅), *et al.* Synthesis and UV-curing behavior of silicone-based UV-moisture dual curable conformal coatings[J]. Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 2004, (6): 68-71.
- [20] LI X Q (李献起), ZHAO J (赵洁). Research progress of functional polysiloxane in textile finishing[J]. Silicone Material (有机硅材料), 2018, 32(6): 501-505.
- [21] CAO D (曹都), XIA Y (夏勇), YAO H T (姚洪涛), *et al.* Synthesis of linear oligomer of dimethyltetrasiloxane[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 2015, 32(5): 527-534.
- [22] WEI M M (魏明明), WANG X (王晓), WEI J (魏菊), *et al.* Biological flame retardant and durable finishing of silk fabric by adenosine phosphate[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(5): 1028-1034.
- [23] SHANG Y C (尚颖超), LIN S D (林树东), TU Y Y (涂园园), *et al.* Controlled synthesis of vinyl polysiloxane[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2019, 47(S1): 47-51.
- [24] PANG Q T (庞青涛). Synthesis and characterization of water-based UV curable polysiloxanepolymer[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology (西安科技大学), 2014.
- [25] ZHAO Q (赵强), QIU J H (邱建辉), PENG C (彭程). Study on synthesis and application of organosilicon oligomers for coatings[J]. Shanghai Coatings (上海涂料), 2006, (10): 8-10.
- [26] CHANG J (常金), LI M Y (李茂源), HONG Y Q (洪义强), *et al.* Toughness and solid residue of epoxy resins modified by methyl phenylsilicone oligomer[J]. Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 2013, 29(8): 72-75.
- [27] LI Z S (李遵陕), LIU J (刘继), LI Q (李庆), *et al.* Preparation and evaluation of polysiloxane and polyether compound defoamer[J]. Silicone Material (有机硅材料), 2021, 35(2): 11-14.
- [28] MA J L (马金丽). Synthesis of yellow anthraquinone dye monomer and properties of photografted foam dyeing[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University (大连工业大学), 2020.
- [29] ELBADAWI A M, PEARSON J S. Foam technology in textile finishing[J]. Textile Progress, 2003, 33(4): 1-31.
- [30] SHAO W (邵伟). Research on ecological dyeing of polyester fabric via photografting[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University (大连工业大学), 2014.
- [31] LYU Z, LIU J, DONG C H, *et al.* Durable multifunctional antibacterial and hydrophobic cotton fabrics modified with linear fluorinated pyridinium polysiloxane[J]. Cellulose, 2019, 26(12): 7483-7494.
- [32] DONG C H, LU Z, ZHU P, *et al.* Synthesis and application of a novel modified polysiloxane polymer with high reaction activity as water repellent agent for cotton fabrics[J]. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2015, 10(2): 171-180.
- [33] LI Y W (李燕雯). Study of wool fabrics finishing with polysiloxane quaternary ammonium salt[D]. Suzhou: Soochow University (苏州大学), 2012.
- [34] XU Y (徐彦), XING P (邢朋), XIE H D (谢洪德), *et al.* Performances and preparation of polysiloxane and acrylate elastomer[J]. Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2009, 25(2): 4-7.