

# 丝绸抗皱防缩剂的研制和应用

赵 国 钧

(上海工程技术大学)

**【摘要】** 本文论述了二个问题,第一是使用相转移催化剂和利用涤纶厂回收溶剂——三甘醇作廉价原料,一步法合成环氧化合物——二环氧三甘醇缩水甘油醚;第二将此环氧化合物应用于丝绸抗皱防缩并取得了良好效果。

## 一、二环氧三甘醇缩水甘油醚的研制

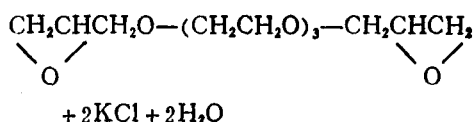
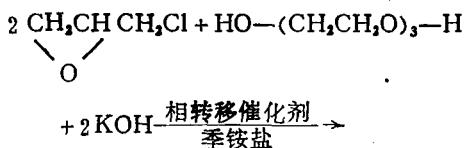
五十年代末,人们就发现用环氧树脂处理的纺织品有抗皱防缩的作用。但用双酚A合成的环氧树脂粘度大,需加稀释剂;由此人们用脂肪族二元醇代替双酚A合成环氧化合物收到了良好的效果,但其生产工艺仍沿用双酚A的二步反应——醚化反应和闭环反应。此方法工艺流程较长,能源消耗较高,产率较低,需要较多的设备和较大面积的厂房,因而寻找新的合成制备路线实为当务之急。本课题就是应用相转移催化剂,用脂肪族二元醇和环氧氯丙烷一步反应合成环氧化合物——二环氧缩水甘油醚。为寻找合成二环氧缩水甘油醚的便宜原料,我们选用了涤纶厂回收溶剂三甘醇作为脂肪族二元醇以代替乙二醇与环氧氯丙烷反应,反应仍应用相转移催化一步合成法。

### 1. 原料及反应原理

#### (1) 原料

环氧氯丙烷(工业纯);三甘醇(涤纶厂回收溶剂)。外观:无色透明稍粘稠液体。水份 $\leq 0.5\%$ ,沸程:265~305℃/760mm汞柱;氢氧化钾;季铵盐。

#### (2) 反应原理



由于反应中加入的碱金属氢氧化物不溶于有机相,因此,OH<sup>-</sup>离子就很难与有机物发生作用,为使反应物能在二相——水相和有机相界面上发生,必须加入相转移催化剂。一般加入季铵盐,而我选用价格最为便宜的氯化四甲基铵。

### 2. 试验设计

依照化学反应式,理论上环氧氯丙烷、三甘醇、氢氧化钾用量摩尔比为2:1:2,但要获得较高的得率,氢氧化钾和环氧氯丙烷要适当过量。显然,催化剂的用量对产率也有影响。因环氧氯丙烷用量不仅对产率有影响,而且它还起调节产品分子量和作溶剂的作用(因三甘醇有些粘稠)故将它选作重点因素,取六个水平(6份、5份、4份、3份、2.5份、2份),氢氧化钾取三个水平(5.5份、4份、2.5份),三甘醇作基准物(取1份);因考虑到氯化四甲基铵催化效果差些,因而其用量稍大些,选用了0.01mol、0.02mol、0.04mol三个水平。选用的正交表为L<sub>18</sub>(6<sup>1</sup>×3<sup>2</sup>)。其它因素如反应温度和反应时间固定,反应温度控制在40℃,反应时间为2.5~3小时。

### 3. 实验步骤

按照确定的实验配方称量。在一只四口烧瓶中,依次投入氢氧化钾和水(用量为氢氧化

钾重量的十分之一),冷却至室温,加入环氧氯丙烷和氯化四甲基铵,快速搅拌,由滴液漏斗慢慢滴入三甘醇,反应温度控制在40℃左右,料加完后,再搅拌一小时,温度维持在35~40℃,然后停止反应,滤出固体物质,并用适量二氯甲烷洗涤烧瓶和固体物质,并用无水硫酸镁干燥滤液,过滤,除去硫酸镁,蒸馏,除去溶剂和过量的环氧氯丙烷,然后在高真空(1.5Pa以下)下进行减压蒸馏,得浅黄色或近乎无色的稍粘稠液体。

#### 4. 结果和讨论

经过正交设计试验及优选试验,得到了一个产率最高的最佳原料配比,按其原料配比所合成的环氧化合物产率一般在77%左右,环氧值为0.53~0.55mol/100g,含氯量≤0.06mol/100g。

本课题应用相转移催化剂改传统的二步合成反应为一步,因而工艺流程简化,生产周期缩短,生产效率提高;设备投资减少;同时,产率高,耗能低,不产生污染等优点。用本法工业化生产环氧化合物至今尚未见报道,因而推广其工业化生产有很大意义。合成中用涤纶厂回收溶剂三甘醇(3000元/吨)代替乙二醇(4500元/吨),生产一吨环氧化合物,单此一项,成本就可降低3275元(以相同产率计)如将设备投资减少,生产周期缩短,生产效率提高,产率高等因素考虑进去,经济效益则更大。

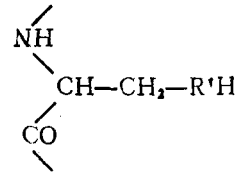
### 二、二环氧三甘醇缩水甘油醚在丝绸抗皱防缩上的应用试验

丝绸华丽高雅,色彩鲜艳丰富,手感柔软滑爽,穿着舒适,因而历来受到人们的青睐。但丝绸易皱缩水率大,特别是双绉类丝织物平均缩水率在7%左右,这与服用要求,与国外同类先进产品差距较大,国外用户和国内制衣业都要求加以改进和提高。为提高丝绸抗皱防缩能力即提高丝绸质量档次,为提高丝绸出口竞争能力,我在前人研究的基础上,将自己合成的二环氧三甘醇缩水甘油醚应用于丝绸整理

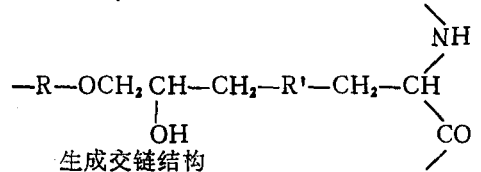
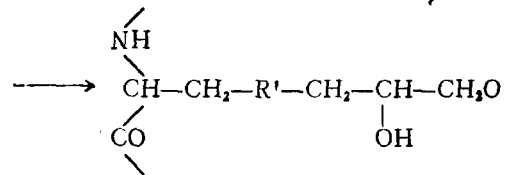
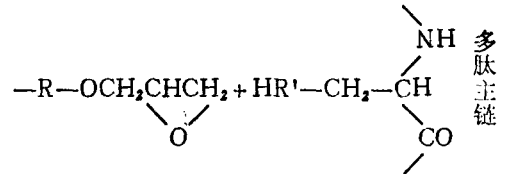
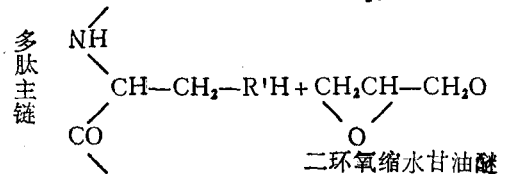
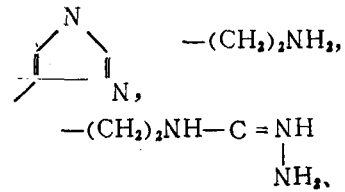
工艺进行了小样试验,小结如下:

#### 1. 环氧缩水甘油醚改性丝绸机理

用下式表示丝绸分子多肽主链结构



这里R'H代表  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ,  $-\text{OH}$ ,



如何使环氧化合物与丝绸多肽主链发生加成反应生成的交链键的数量多呢?显而易见,浸渍溶液的选择和配制、合适的工艺条件是二个关键因素。

#### 2. 浸渍溶液的选择和配制

##### (1) 浸渍溶液的组份

环氧化合物、硫氰酸钠、二甲基亚砜、水、

(2) 环氧化合物10%、硫氰酸钠8%、二甲基亚砜与水的重量比为90:10~10:90,

### 3、工艺条件

(1) 原料: 白色双绉07

(2) 工艺步骤: 先将丝绸充分浸渍在以上所配制的溶液中, 绞去液体后, 进行高温蒸汽湿热处理, 然后用热水和冷水清洗后、漂白, 再按常规方法进行后处理。

(3) 加热温度: 110℃、120℃、130℃。

(4) 加热时间: 7.5'、10'、12'、15'、20'、30'。

### 4. 结果和讨论

经过一系列试验, 与空白对比(即单用水作溶剂)抗皱性: 急弹: 由 202° 上升到 235°, 提高 16.3%; 缓弹: 由 245° 上升到 268°, 提高 9.4%。缩性: 与未经处理的绸料相比, 经向: 由 7% 降至 2.4~0.2%; 纬向: 由 4% 降至 1.4~0.2%。(日本测试结果: 未经处理的绸料其经纬收缩率均为 10%, 而处理后绸料其收缩率可控制在 0.5% 以内(见日本公开特许公报平 1-266276)。

本工艺的优点是改传统的两相处理为一相

处理。即前者为先将丝绸浸渍在催化剂的盐水溶液中, 然后绞干, 再浸渍在含有环氧化合物的有机溶剂(如异丙醇、丙酮、二噁烷)中, 其操作是断续的, 而且要手工作业, 工人劳动强度大, 另外, 以往绸料浸渍在环氧化合物有机溶剂中, 时间长达二小时, 这样管理和操作都不便, 难以实现连续工业化生产。本工艺由于选用了非质子极性溶剂, 丝绸只要充分浸渍(约需三分钟)即可, 省力省时, 便于管理, 便于操作, 效率提高, 降低了成本, 提高了产品质量的稳定性。应用此工艺后, 仍能保持丝绸的手感柔软、滑爽的宝贵性能, 而且不泛黄。

### 参 考 资 料

- [1] Synthesis Communication June/July, 1985, p.649~651.
- [2] 《化学世界》, 1990年2月, p.64~66.
- [3] 《杭州化工》, 1985(2), p.44~46.
- [4] 《绢纤维制品的改质加工方法》, (日)公开特许公报(A), 平 1-266276, p.447~452.