

聚硅氧烷的成膜性及其在纤维表面的排列

安秋凤 李临生

陈孔常

(陕西科技大学化工系, 咸阳, 712081)(华东理工大学精细化工研究所)

摘 要:研究不同官能基聚硅氧烷的成膜性及其在纤维表面的定向排列方式。结果表明:氨基硅形成均匀、光滑的疏水膜,羧基硅形成有一定亲水性的非均匀膜,而聚醚/环氧硅油则形成极性亲水膜。

关键词:基聚硅氧烷 有机硅 纤维表面 膜 定向排列

中图法分类号:TS 190.6

文献标识码:A

分子大小及主链结构相同情况下,侧基官能团不同的聚有机硅氧烷(简称官能基聚硅氧烷)不仅柔软性不同,而且其它手感存在很大差异^[1-3]。氨基硅柔软剂的手感柔软、滑爽,粘度大时有似棉一样的手感,粘度小时有丝绸的光滑感^[1-2];羧基硅整理的织物表面发涩,有麻织物感;非离子聚醚/环氧硅油赋予织物的手感丰满、弹性好,但不滑爽。

为揭示官能基聚硅氧烷柔软性差异的内在本质,并深入研究柔软机理,用扫描电镜和接触角测量仪等仪器对聚硅氧烷的成膜性及其膜性质进行了初步研究,取得一些直观性实验结果。

1 实验部分

1.1 原材料

氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷 ASO-1, 陕西秦阳化工厂, 氨值: 0.5905mmol/g, 相对分子质量 Mw: 37500, Mn: 14100 (Waters GPC 仪测定, 参比: 聚苯乙烯, 溶剂: 四氢呋喃, 下同)。羧基聚硅氧烷 CAS-2, 自制, 结构用 IR 和 H-NMR 谱确认^[4], 羧值: 0.2793mmol/g, Mw: 37600, Mn: 17100。聚醚/环氧硅油 CGF, 陕西秦阳化工厂, 粘度 4.850 Pa·s, 环氧基含量 0.06mmol/g, 聚醚基含量约为硅油质量的 75%, Mw: 38600, Mn: 19200。

1.2 测试布样及其整理工艺

布样: 聚酯/粘胶 (65/35) 织物——平纹竹节呢, 密度(经向×纬向, 根/10cm)为 194×156; 100% 棉布: 密度(经向×纬向, 根/10cm)为 474×235; 聚酯/棉 (65/35) 织物: 密度(经向×纬向, 根/10cm)为 459×235。

ASO-1、CAS-2 用非离子表面活性剂乳化成含固量为 24% 的硅乳, CGF 用水溶解制成含固量为 24% 的溶液, 按 1 份硅乳加入 100 份水的比例分别进行稀释, 得整理用工作溶液。聚酯/粘胶纤维织物、聚酯/棉织物或 100% 棉布, 在实验室小型轧车上用一浸一轧工艺进行整理, 轧余率约 70%, 红外线干燥, 180℃, 定型 30s。

1.3 性能测试

水/有机硅膜的接触角用 JC 98A 型接触角测量仪进行测定。纤维表面有机硅的成膜性可用喷金后的聚酯/粘胶织物在 KYKY 1000B 型或 Stereoscan 250 MK3 型扫描电镜 (SEM) 下观测并拍照。织物的吸水性按参考文献 [1] 用的滴水实验方法进行, 用标准滴管 (25 滴/mL) 从离织物 2cm 高度处向水平铺展的织物表面滴 1 滴水, 在静态情况下测定织物吸收完 1 滴水所需的时间。

2 结果与讨论

柔软性产生的前提是纤维束内纤维容易相对滑动^[5],所以柔软性与织物的动静摩擦系数有关^[5-6]。宏观上,动静摩擦系数越小,纤维表面光滑度越高,在外力作用下纤维越容易发生相对滑动,而整束纤维表现出的手感就越柔软。但纤维织物表面的摩擦系数与柔软剂的分子结构及其在纤维表面的成膜性、定向排列方式有直接关系。

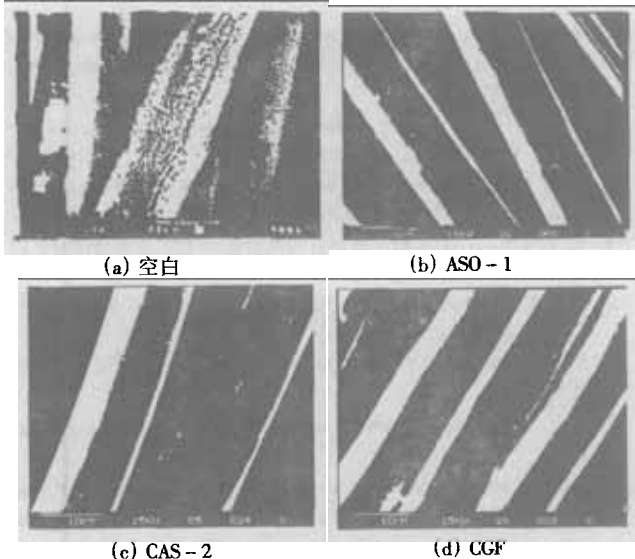
2.1 聚硅氧烷成膜的表面化学基础及成膜性的 SEM 观察

聚有机硅氧烷分子间作用力小,固有表面张力低,在纤维表面铺展时,内聚功 $2\delta_f$ 小于它在纤维表面的粘附功 ξ_{sf} ^[7],展布压 P 为一正值,因此聚硅氧烷在纤维表面铺展有其直接的推动力:

$$P = \xi_{sf} - 2\delta_f > 0$$

而从表面张力、表面能观点看,聚硅氧烷表面张力小,表面能低(可达到 $20\text{dyn}/\text{cm}^2$)^[7];纤维的表面张力大、表面能高,如聚酯纤维的表面张力已达 $43\text{dyn}/\text{cm}^2$ ^[6],棉纤维表面张力更大。聚硅氧烷覆盖在纤维表面后能显著降低纤维表面自由能,使体系稳定,所以这是一个自发过程。

官能基聚硅氧烷的表面张力虽有所不同,但一般都比纤维的表面张力低。因此,ASO-1、CAS-2、CGF 均能在纤维表面成膜(见附图)。ASO-1 在纤维表面形成的膜表面比较光滑,CAS-2 次之,而 CGF 形成的膜表面则略显粗糙。这可归结于不同官能基聚硅氧烷成膜时分子链所采取的定向排列方式。



附图 官能基聚硅氧烷整理的聚酯/粘胶织物表面 SEM 照片 ($\times 2400$)

2.2 接触角与织物的吸湿性——聚硅氧烷膜及其定向排列方式的初步研究

聚硅氧烷在纤维表面成膜,并非杂乱无章的包

裹或覆盖在纤维表面。而是采取了规则定向排列的方式^[7-9]。有两方面原因,一是有序分子形成的硅膜比无序分子结构形成的膜能量更低。二是有序排列分子能使纤维表面剩余价键得到较好饱和^[7]。

接触角 θ 是定量表示固体表面疏水性的一种量度。根据 Thomas Young 方程,可知 θ 与固体表面张力 σ_s 、液体表面张力 σ_L 、固液界面张力 σ_{SL} 有关:

$$\sigma_s = \sigma_L + \sigma_{SL} \cos \theta$$

因此,测定有机硅整理的纤维表面与水的接触角 θ (见表 1),可了解有关硅膜的亲、疏水特性,为聚硅氧烷在纤维基质表面采取的排列方式提供信息。

表 1 水/有机硅的接触角、聚硅氧烷整理的聚酯/粘胶织物的吸湿性

	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	静态吸水时间(s)
ASO-1	112		> 300
CAS-2	78.5		48.66
CGF		0	0.59
空白			5.59

注: θ_1, θ_2 在水/硅膜的接触时间为 $2s \sim 3s$ 时测定。

鉴于纤维材料多孔性及吸湿性特点,因此,对纤维基质上难以取得的数据用有机硅-乙酸乙酯(浓度 0.03%)浸渍过的平板玻璃进行测定。所以,表 1 中 θ_1 是聚酯/粘胶织物平纹竹节呢-作基质时测定的接触角, θ_2 是平板玻璃作基质时测定的接触角。从表 1 可见,有机硅不同,水/硅膜的接触角有明显差别。

阳离子 ASO-1 处理的纤维表面,水/氨基硅的接触角 θ_1 很大, θ_1 已达到 112° ,而且在聚酯/粘胶纤维布样 6 个不同部位随机测得的 θ_1 值基本相同, θ 值的变化范围 $\leq \pm 0.5^{\circ}$ 。可见氨基硅形成的膜不仅疏水^[1],而且致密、均匀,因此估计其排列方式为:硅甲基朝外、Si-O 键和阳离子化氨基指向纤维表面。氨基硅这一排列方式能最大限度地降低亲水性纤维的表面能,并显著降低纤维表面的摩擦系数^[2-3],但也同时导致 ASO-1 整理织物强烈疏水。

阴离子羧基聚硅氧烷 CAS-2 处理的聚酯/粘胶织物表面,水的接触角相对比较小,平均为 78.5° ,而且布样不同部位随机测得的 θ_1 值存在一定差异,见表 2。

可见羧基硅膜与氨基硅膜有所不同。羧基硅形成的膜不很均匀,局部有表面张力较大的现象。这和阴离子羧基硅乳与电负性纤维表面之间的静电排斥作用有关。在电负性纤维表面,羧基聚硅氧烷定向排列时受同性电荷互相排斥作用,阴离子羧基会扭转、脱离纤维表面并转向空气,从而打乱了聚硅氧烷甲基朝外排列方式,引起该硅膜局部表面张力增高,其结果使测试布样 θ_1 值降低,并呈现不均匀性。表 2 中 CAS-2 整理的聚酯/粘胶织物静态吸湿性测试结

果从另一个侧面也反映了羧基硅膜的这一特性。

表2 水/羧基硅膜的接触角与 CAS-2 整理的
聚酯/粘胶织物的吸湿性

	θ_1 (°)	静态吸水时间(s)
CAS-2	82.5、82、73、 79、78、77	50.02、50.99、58.00、 27.93、72.67、43.01
平均值	78.5	48.66

CGF 是一种非离子水溶性硅油^[1], 在纤维表面也能成膜, 见附图(c)。但 CGF 整理的织物吸湿性非常好, 静态吸水时间只有 0.59s, 所以在纤维质上水/CGF 膜的接触角无法测定。用平板玻璃作基质, 水/CGF 的接触角测定为 0°, 可见水不仅能完全润湿 CGF 形成的硅膜, 而且能在该硅膜上铺展。因此可肯定, CGF 形成的硅膜主要为亲水性聚醚膜, 其定向排列方式可能类似于聚氧乙炔聚氧丙烯醚的排列方式。

3 结 论

官能基聚硅氧烷在纤维表面定向排列后均能成膜, 但膜性能存在明显差异。阳离子氨基硅在纤维表面形成的膜疏水, 硅膜与水的接触角可达到 112°, 且膜表面比较光滑。阴离子羧基硅在纤维表面形成的膜具有一定的亲水性, 硅膜与水的接触角平均为 78.5°, 但该膜不均匀, 而且光滑程度略差。非离子聚

醚/环氧硅油在纤维表面形成的膜类似于聚氧乙炔聚氧丙烯醚, 该硅膜亲水, 可完全被水所润湿。

参 考 文 献

- 1 Angelo J Sabia. Modification of the Tactile and Physical Properties of Microfiber Fabric Blends with Silicone Polymers. Text. Chem. Color., 1995(9): 79 ~ 81.
- 2 Molly M Joyner. Amino-functional Polysiloxanes: A New Class of Softeners. Text. Chem. Color., 1986(3): 34 ~ 37.
- 3 Molly M Joyner. Development of Silicone Micro-emulsion Based Softeners. Am. Dye Stuff Report, 1988 (8): 36 ~ 38.
- 4 安秋凤等. 官能团转化法制备羧基硅油及其柔软性能研究. 功能高分子学报, 2001(2): 163 ~ 167.
- 5 杨栋梁. 织物的柔软整理. 印染助剂, 1999(1): 35 ~ 36; 1999(3): 33 ~ 34; 1999(4): 29 ~ 33; 1999(5): 30 ~ 31.
- 6 罗巨涛等编. 纺织品有机硅及有机氟整理. 北京: 中国纺织出版社, 1999.
- 7 Walter Noll. Chemistry and Technology of Silicones. Academic Press, 1968.
- 8 A Bereck et al. Einfluss von Siliconweichmachern auf Griff und Mechanische Eigenschaften von Textilten Flachengebilden, Teil 2: Aminosilicone. Untersuchungen an Geweben unterschiedlicher Zusammensetzung. Textveredlung, 1996 (11/12): 241 ~ 247.
- 9 A Bereck et al.. Einfluss von Siliconweichmachern auf Griff und Mechanische Eigenschaften von Textilten Flachengebilden. Teil 4: Wechselwirkung zwischen Siliconen und Fasersubstrat. Textveredlung, 1997(5/6): 138 ~ 141.