

滑弹型硅油的制备及在棉织物整理中的应用

何杰芳¹, 雷文文², 陈焜³, 周向东²

(1. 贵州师范大学 生命科学学院, 贵阳 550001; 2. 苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215006;

3. 杭州美高华颐化工有限公司, 杭州 311231)

摘要: 以异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚丙二醇(PPG-1000)、4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(MCDEA)和聚氧化丙烯三醇(N3010)为反应原料,合成聚氨酯预聚体,再与双端氨基聚硅氧烷发生聚合反应,并用甲乙酮肟(MEKO)封闭分子链末端的异氰酸酯基团,制备出一种滑弹型硅油。采用控制变量法优化合成工艺条件:IPDI与PPG-1000的物质的量比值为2.3;MCDEA和N3010的用量分别为单体总质量的2%和8%。将滑弹型硅油应用于纯棉织物的后整理,结果表明:在整理剂用量为50 g/L、浴比为1:30、焙烘温度为120℃、焙烘时间为90 s的工艺条件下,织物的表面光滑性大大提高,经向弯曲刚度由0.093 3 gf·cm²/cm降低到0.087 2 gf·cm²/cm,经、纬向弹性回复角分别可达150°和169°,整理后织物具有良好的柔软度、滑弹性。

关键词: 聚氨酯; 有机硅; 滑弹手感; 棉织物; 改性

中图分类号: TS195.2

文献标志码: A

文章编号: 1001-7003(2018)09-0033-07

引用页码: 091106

Preparation of smooth and elastic silicone oil and its application in cotton fabrics finishing

HE Jiefang¹, LEI Wenwen², CHEN Kun³, ZHOU Xiangdong²

(1. School of Life Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215006, China; 3. Hangzhou Meigao Huayi Chemical Co., Ltd., Hangzhou 311231, China)

Abstract: Polyurethane prepolymer was synthesized by using isophorone diisocyanate (IPDI) and polypropylene glycol (PPG-1000) and 4,4'-Methylenebis-3-Chloro-2,6-Diethylaniline (MCDEA) and polyoxypropylenetriol (N3010) as the raw materials. Then, polymerization reaction happened to the polyurethane prepolymer and double-ended aminopropyl silicone. Meanwhile, Methyl ethyl ketone oxime (MEKO) was used to close isocyanate group at the end of molecular chain so as to prepare smooth and elastic silicone oil. The synthetic process condition was optimized by variable control as follows: substance amount ratio of IPDI and PPG-1000 was 2.3; the dosage of MCDEA and N3010 was 2% and 8% of the total mass of the monomer, respectively. The smooth and elastic oil was applied in cotton fabrics finishing, and the application result showed the surface smoothness of the fabric was improved greatly and the warp bending rigidity of the treated fabric decreased from 0.093 3 gf·cm²/cm to 0.087 2 gf·cm²/cm under the following conditions: the dosage of finishing agent 50 g/L, bath ratio 1:30, curing temperature 120℃ and time 90 s. The warp and weft of elastic recovery angle of treated fabric were 150° and 169°, respectively. The results indicate the treated fabrics have good softness and elasticity.

Key words: polyurethane; organosilicone; smooth and elastic hand feel; cotton fabric; modification

硅油被广泛用作各类纺织品的柔软整理剂,能赋予纺织品优异的柔软性能,但是织物风格每年都

会更新换代,单纯的柔软性能已不能满足人们的需求。聚氨酯因其分子中软、硬链段的存在,形成了独特的“微相分离”结构,可赋予整理织物优异的回弹性、耐磨性和柔韧性等性能^[1-4]。将聚氨酯用于有机硅改性,可结合聚氨酯和有机硅两者的优点,赋予纺织品优良的回弹、柔软的手感^[5-6]。目前有研究者用

收稿日期: 2018-05-31; 修回日期: 2018-06-28

作者简介: 何杰芳(1984—),女,博士,主要从事天然产物化学的研究。

共聚改性的方法将两者结合,方法之一是将聚氨酯接枝于聚硅氧烷的侧链上,这种方法虽简单易行,但由于聚硅氧烷主链上缺少聚氨酯弹性体,整理过的纺织品弹性欠佳;方法之二是将普通的聚氨酯嵌段改性聚硅氧烷,由于侧链缺少活性基,使得整理过的纺织品耐久性能不够理想^[7-8]。

基于此,本文以异氰尿酸二异氰酸酯、聚丙二醇、4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)、聚氧化丙烯三醇为原料,合成具有支化结构的聚氨酯预聚体,然后将该预聚体与双端氨基聚硅氧烷反应合成一种滑弹型硅油。不仅在滑弹硅油的聚硅氧烷主链上引入了聚氨酯链段,而且在其分子主链上引入了聚氨酯链段作为支链,由于聚氨酯最突出的性能是弹性优异,理论上能显著提高整理后织物的回弹性;同时,滑弹型硅油分子链末端上被甲乙酮肟封闭的异氰酸酯基,在整理中织物焙烘时被解封后,能与纤维上的活性基团发生交联反应,有望提高纺织品整理效果的耐洗性。

1 试验

1.1 材料和仪器

织物: 27 S × 27 S 纯棉府绸(绍兴伟丰轻纺有限

公司)。

试剂: 双端氨基聚二甲基硅氧烷(自制)、4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(MCDEA)、异氰尿酸二异氰酸酯(IPDI)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、甲乙酮肟(MEKO)、丁酮(MEK)、聚丙二醇(PPG-1000)和聚氧化丙烯三醇(N3010)(杭州久灵化工有限公司,均为工业级)。

仪器: AXIS-ULTRA DL型XPS光电子能谱仪(岛津公司)、TM-3030型台式扫描电镜(日立公司)、NICOLET 5700智能型傅里叶变换红外光谱仪(美国Thermo公司)、FB-AUTO-A系列KES风格仪(日本KES公司)。

1.2 合成方法

1.2.1 聚氨酯预聚体的合成

在装有温度计、搅拌器和冷凝回流装置的反应容器中,加入经真空脱水干燥处理过的PPG-1000、DMF溶解的MCDEA和适量催化剂DBTDL,开启搅拌,在氮气保护下,加热至50℃,将IPDI和MEK的混合溶液缓慢滴加至反应容器中,滴加完毕后升温至75℃,反应2~3h,待-NCO含量不再降低时,缓慢加入N3010和MEK的混合溶液,交联反应1~2h,得到聚氨酯预聚体。其合成原理见图1。

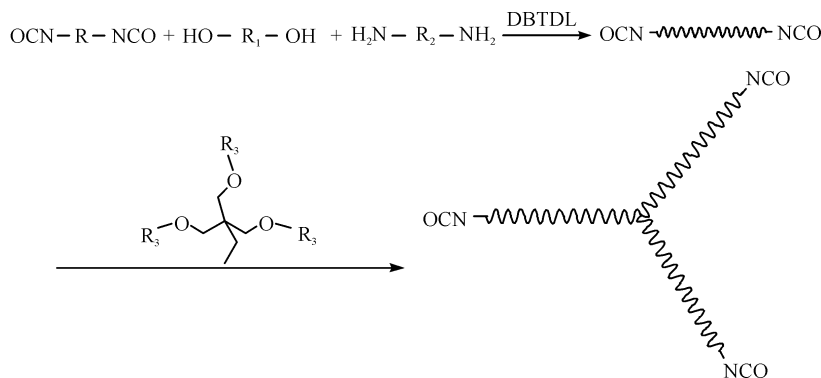


图1 聚氨酯预聚体的合成原理

Fig. 1 Synthesis principle of polyurethane prepolymer

图1中,OCN-R-NCO为异氰尿酸二异氰酸酯;HO-R₁-OH为聚丙二醇1000;H₂N-R₂-NH₂为4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺);R₃为聚氧化丙烯链段,其链段末端为羟基。

1.2.2 滑弹型硅油的合成

在装有搅拌器、温度计和冷凝回流装置的四口烧瓶中,按预聚体中游离-NCO与双端氨基硅油中-NH₂物质的量之比2:1加入聚氨酯预聚体和双端氨基聚硅氧烷,并加入适量催化剂DBTDL和

溶剂MEK,开启搅拌,在氮气保护下升温至70℃,反应3~4h,待-NCO含量不再降低时,降温至45℃,加入甲乙酮肟封端反应1~1.5h,减压除去溶剂,得到聚氨酯改性聚硅氧烷滑弹型硅油。其合成原理见图2。

1.3 滑弹型硅油的应用

1.3.1 滑弹型硅油乳化工艺

将滑弹型硅油装入容器中,加入适量乳化剂,搅拌均匀(搅拌器转速2800 r/min),然后分次加入去

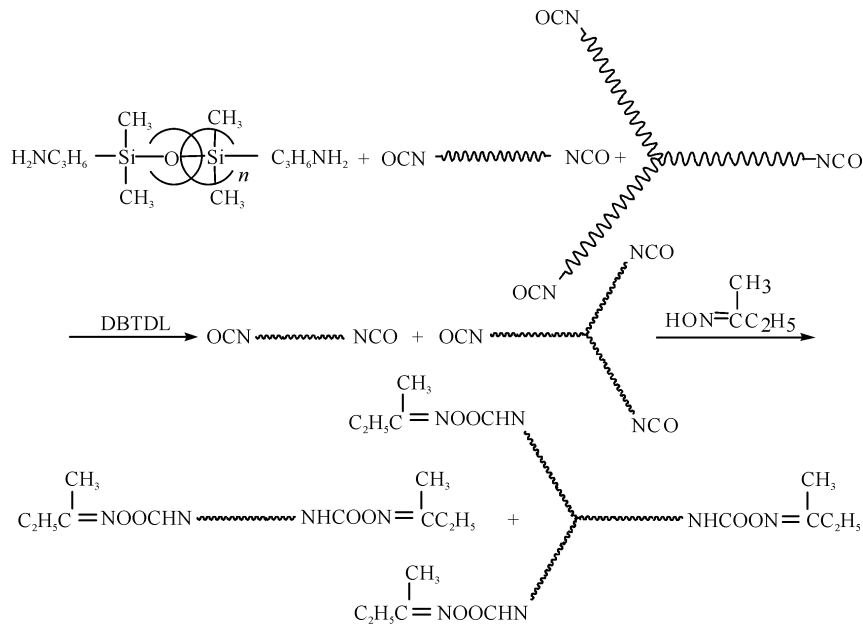


图 2 滑弹型硅油的合成原理

Fig. 2 Synthesis principle of smooth and elastic silicone oil

离子水搅拌均匀,得到含固量为 20% 的滑弹型硅油乳液。

1.3.2 整理工艺

浸润(滑弹型硅油整理液质量浓度为 50 g/L,时间为 10 min,浴比为 1:30)→二浸二轧(轧液率为 80%)→预烘(温度为 100 °C,时间为 150 s)→焙烘(温度为 120 °C,时间为 90 s)。

1.4 测试

1.4.1 红外光谱(FTIR)

采用溴化钾压片制样,并用 NICOLET5700 智能型傅里叶变换红外光谱仪对合成产物及原料进行红外光谱测试。

1.4.2 X 射线光电子能谱(XPS)

采用 AXIS-ULTRA DL 型 XPS 光电子能谱仪对样品进行测试,分析其表面元素,其中以 AlK 射线为光源,工作压为 4.0×10^{-9} Pa,入射角为 90°。

1.4.3 扫描电镜(SEM)

采用 TM-3030 型台式扫描电镜对整理前后的织物进行测试分析,观察纤维的表观形貌。

1.4.4 离心稳定性

在离心管内加入样品,测试条件为 3 000 r/min,离心 15 min,观察是否分层或者漂油。

1.4.5 织物回弹性

按 GB/T 3819—1997《纺织品 织物折痕回复性的测定 回复角法》进行测试。

1.4.6 织物风格

在 KES 自动测试仪上对整理前后的织物进行测试。

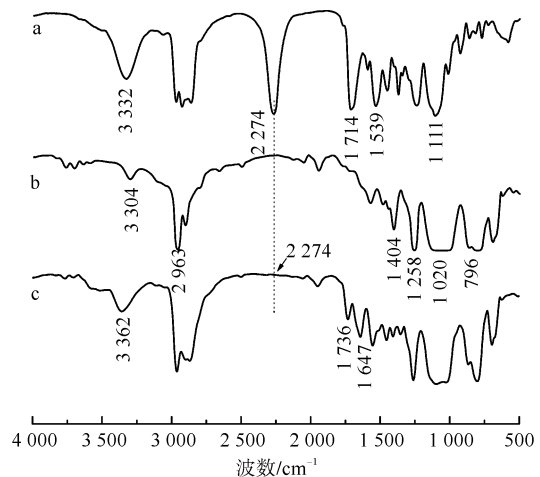
1.4.7 耐洗性测试

按 AATCC 124—2006《织物经多次家庭洗涤后的外观平整度》测定。

2 结果与分析

2.1 红外光谱(FTIR)分析

图 3 为滑弹型硅油的原料及产物的红外光谱。



(a) 聚氨酯预聚体; (b) 双端氨基聚硅氧烷; (c) 滑弹型硅油

图 3 滑弹型硅油的原料及产物的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of raw materials and products of smooth and elastic silicone oils

由图3可知,曲线a中 1111 cm^{-1} 处为C—O—C的特征吸收峰, 1539 cm^{-1} 为氨基甲酸酯的N—H变形振动, 1714 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯的C=O伸缩振动峰, 2274 cm^{-1} 处为—NCO的吸收峰, 3332 cm^{-1} 处为N—H伸缩振动峰,表明反应生成了聚氨酯预聚体;曲线b中 796 cm^{-1} 处为Si—C的伸缩振动, 1020 cm^{-1} 处为聚硅氧烷中Si—O—Si的特征吸收峰, 1258 cm^{-1} 处出现—Si—CH₃中甲基的变形振动, 1404 cm^{-1} 和 2963 cm^{-1} 为C—H的弯曲振动吸收峰,在 3304 cm^{-1} 处出现N—H分子间氢键的吸收峰,表明合成的为双端氨基聚硅氧烷;曲线c与曲线b相比在 1647 cm^{-1} 处出现乙酰肟封端异氰酸酯基的C=N伸缩振动峰, 1736 cm^{-1} 处出现氨基甲酸酯的C=O伸缩振动峰, 3362 cm^{-1} 处出现明显氨基甲酸酯的N—H伸缩振动峰,同时 2274 cm^{-1} 附近未

出现—NCO的吸收峰,表明双端氨基聚硅氧烷与聚氨酯预聚体反应,得到滑弹型硅油。

2.2 光电子能谱(XPS)分析

图4为棉织物整理前后的XPS谱图,表1为整理前后棉纤维表面元素含量分析。

由图4(a)可知,未经整理的棉织物在结合能为 283.20 eV 和 529.33 eV 出现了C 1s和O 1s的吸收峰,而N 1s基本没有峰值;由图4(b)可知,经滑弹型硅油整理水洗5次后的棉织物除了在C 1s和O 1s出现吸收峰,还分别在 398.21 eV 、 150.82 eV 、 99.14 eV 出现了N 1s、Si 2s、Si 2p的吸收峰。

由表1定量分析可知,滑弹型硅油整理棉织物具有良好的耐洗性能,硅元素的含量高达 23.35% ,说明硅氧烷在纤维表面具有富集特性,能赋予织物良好的柔软、清爽的手感。

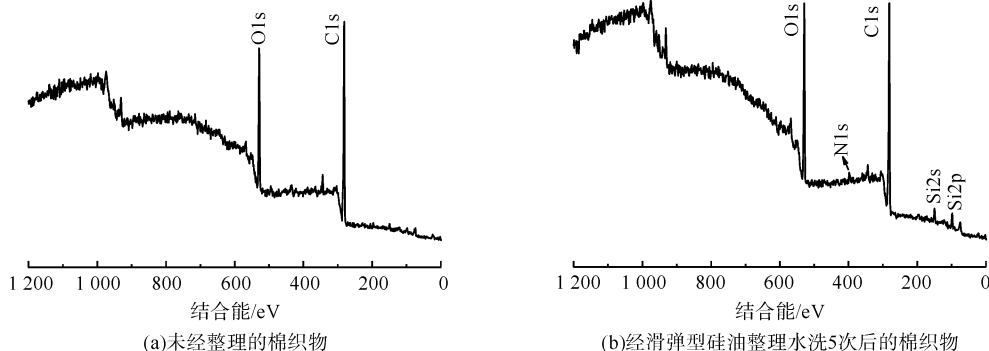


图4 棉织物整理前后的XPS

Fig. 4 XPS spectra of fabrics before and after finishing

表1 整理前后棉纤维表面元素含量分析

Tab. 1 Analysis of the content of the surface element of cotton fiber before and after finishing

试样	元素含量/%				
	C 1s	O 1s	Si 2p	Si 2s	N 1s
未整理棉织物	54.07	45.93	0	0	0
经整理后水洗5次的棉织物	46.83	28.31	10.92	12.43	1.51

2.3 扫描电镜(SEM)分析

图5为棉纤维整理前后的扫描电镜图。由图5可知,经过整理的棉纤维表面覆盖了一层由整理剂焙烘后形成的膜,由整理剂的分子结构可推知该膜中含有机硅链段,其中Si—O键可 360° 自由旋转,能使纤维表面的平均摩擦系数下降,赋予整理后织物滑顺的手感;整理剂膜中聚氨酯成分能改善织物的弹性。

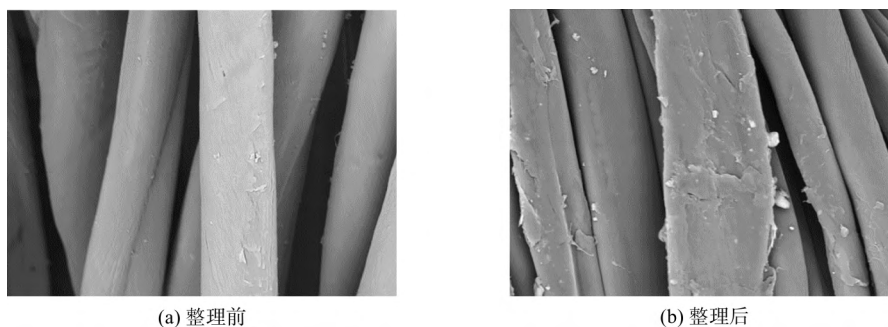


图5 棉纤维整理前后的扫描电镜图

Fig. 5 SEM images of cotton fiber before and after finishing

2.4 滑弹型硅油的合成工艺优化

2.4.1 IPDI 与 PPG-1000 物质的量比值

在合成聚氨酯预聚体的体系中,设定 MCDEA 和

N3010 的用量分别为单体总质量的 6% 和 4%,考察 IPDI 与 PPG-1000 的物质的量比值对滑弹型硅油主要性能的影响,结果如表 2 所示。

表 2 IPDI 与 PPG-1000 的物质的量比值对乳液性能及整理织物性能的影响

Tab. 2 Effect of the mole ratio of IPDI and PPG-1000 on emulsion performance and properties of finished fabric

$\frac{n(\text{IPDI})}{n(\text{PPG}-1000)}$	乳液外观	离心稳定性	平均摩擦系数 MIU		表面粗糙度 SMD/ μm		弯曲刚度 B/ ($\text{gf} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-1}$)		弹性回复角/ ($^\circ$)	
			经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
			1.9	乳白色	分层	—	—	—	—	—
2.1	乳白色	较稳定	0.139	0.162	6.452	4.182	0.0905	0.0221	135	141
2.3	泛蓝光	稳定	0.127	0.157	6.232	4.007	0.0911	0.0254	132	135
2.5	泛蓝光	稳定	0.121	0.145	5.970	3.873	0.1013	0.0273	128	131
2.7	泛蓝光	稳定	0.118	0.131	5.386	3.668	0.1025	0.0234	112	124

由表 2 可知,在其他条件相同的情况下,随着 IPDI 与 PPG-1000 的物质的量比值的增大,乳液的稳定性得到提高,MIU 和 SMD 值减小,弯曲刚度增大,织物的回弹性下降。这是由于 IPDI 与 PPG-1000 的物质的量比值越大,反应生成的聚氨酯预聚体分子量越小,易得到粒径小、稳定性良好的乳液;同时体系中—NCO 越多,分子中可引入的聚硅氧烷链段越多,分子的柔曲性更好,使得 MIU 和 SMD 减小,织物手感光滑。但是,体系中生成的脲基的量随之增

加,生成的膜的刚度增加,织物弯曲后的变形能力变差,弹性下降。综上所述,为使织物获得良好的弹性和滑度,IPDI 与 PPG-1000 的物质的量比值选 2.3 较宜。

2.4.2 MCDEA 用量

在合成聚氨酯预聚体的体系中,设定 IPDI 与 PPG-1000 物质的量比值为 2.3,N3010 的用量为单体总质量的 4% 的条件下,考察 MCDEA 用量对滑弹型硅油主要性能的影响,结果如表 3 所示。

表 3 MCDEA 用量对乳液性能及整理织物性能效果的影响

Tab. 3 Effect of MCDEA dosage on emulsion performance and properties of finished fabric

MCDEA 用量/%	乳液外观	离心稳定性	平均摩擦系数 MIU		表面粗糙度 SMD/ μm		弯曲刚度 B/ ($\text{gf} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-1}$)		弹性回复角/ ($^\circ$)	
			经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
			6	泛蓝光	稳定	0.141	0.162	6.445	5.992	0.0899
7	泛蓝光	稳定	0.136	0.158	6.362	4.183	0.0905	0.0294	135	141
8	泛蓝光	稳定	0.127	0.144	6.232	4.007	0.0914	0.0298	132	135
9	泛蓝光	稳定	0.121	0.135	5.970	3.873	0.1013	0.0323	128	148
10	乳白色	分层	—	—	—	—	—	—	—	—

由表 3 可知,在其他条件相同的情况下,随着 MCDEA 含量的增加,乳液的稳定性下降,MIU 和 SMD 减小,弯曲刚度增大,织物的回弹性下降。这是由于—NCO 与—NH₂ 的反应活性很高,扩链反应非常剧烈,当胺的用量增加时,形成的脲基甲酸酯的含量增多,分子间氢键作用增强,使得分子中硬段含量增多,分子间缠结增多,形成更大的粒子,影响了乳胶粒子的粒径和乳液的稳定性;同时,脲基甲酸酯含量的增加,使得整理织物的 B 值增大,MIU 和 SMD 减小,织物的回弹性下降。综上所述,为使织物获得良好的弹性和滑度,MCDEA 用量为单体总质量的

8% 较宜。

2.4.3 N3010 用量

在合成聚氨酯预聚体时,设定 IPDI 与 PPG-1000 物质的量比值为 2.3,MCDEA 的用量为单体总质量的 8% 的条件下,考察 N3010 用量对滑弹型硅油主要性能的影响,结果如表 4 所示。

由表 4 可知,在其他条件相同的情况下,随着 N3010 含量的增加,乳液的稳定性降低,MIU 和 SMD 增大,弯曲刚度减小,织物的回弹性增大。这是由于在聚氨酯预聚体中引入聚醚三元醇,合成具有支化结构的端异氰酸酯聚氨酯预聚体,可有效增加滑弹

表4 N3010用量对乳液性能及整理织物性能的影响

Tab. 4 Effect of N3010 dosage on emulsion performance and properties of finished fabric

N3010 用量/%	乳液 外观	离心 稳定性	平均摩擦系数		表面粗糙度		弯曲刚度 B/		弹性回复角/	
			MIU		SMD/ μm		$(\text{gf} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-1})$		$(^\circ)$	
			经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
1	泛蓝光	稳定	0.103	0.119	5.701	4.412	0.0908	0.0295	123	134
2	泛蓝光	稳定	0.113	0.123	4.652	3.224	0.0906	0.0285	148	167
3	泛蓝光	稳定	0.134	0.141	4.634	3.201	0.0878	0.0285	152	169
4	乳白色	稳定	0.159	0.162	4.621	3.112	0.0821	0.0237	157	171
5	乳白色	分层	—	—	—	—	—	—	—	—

剂硅油的交联度,N3010含量越高,整理后纺织品的回弹性能越好;但分子交联度的增大会使得分子间相互缠绕,合成产物的分子量越大,乳液越不稳定,同时,MIU和SMD变大,织物滑爽性下降。综上所述,为使织物获得良好的弹性和滑度,N3010用量为单体总质量的2%较好。

2.5 滑弹型硅油的应用效果

在IPDI与PPG-1000物质的量比值为2.3,MC-DEA的用量为单体总质量的8%,N3010的用量为单体总质量的2%的条件下合成滑弹型硅油,并将硅油按“1.3.2整理工艺”对棉织物进行整理,其主要性能如表5所示。

表5 织物整理前后的主要性能比较

Tab. 5 Comparison of main properties of fabric before and after finishing

棉织物	平均摩擦系数 MIU		表面粗糙度 SMD/ μm		弯曲刚度 B/ $(\text{gf} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-1})$		弹性回复角/ $(^\circ)$	
	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
整理前	0.139	0.160	6.432	4.183	0.0933	0.0297	80	98
整理后	0.103	0.119	4.706	3.327	0.0872	0.0268	150	169
整理后水洗10次	0.120	0.127	4.879	3.505	0.0907	0.0281	143	157

由表5可知,经滑弹型硅油整理的棉织物经、纬向的平均摩擦系数和表面粗糙度降低,经、纬向的弯曲刚度下降,弹性回复角明显增加,且经10次水洗后各项数值变化不大。这是由于整理剂在棉纤维表面成膜,降低了纤维间的摩擦阻力,同时聚氨酯链段的引入使得纤维富有弹性,从而使整理后的织物整体呈现出良好的柔顺、滑弹手感;合成的滑弹型硅油分子链末端具有被封闭的异氰酸酯基,在纺织品焙烘整理时,解封释放出异氰酸酯基,能与纤维上的活性基团反应,增加了棉织物滑弹手感的耐洗性。

条件下,经过滑弹型硅油整理后,棉织物经向和纬向的动摩擦系数分别为0.103和0.119,表面粗糙度分别为4.706 μm 和3.327 μm ,弯曲刚度分别为0.0872 $\text{gf} \cdot \text{cm}^2/\text{cm}$ 和0.0268 $\text{gf} \cdot \text{cm}^2/\text{cm}$,弹性回复角分别150 $^\circ$ 和169 $^\circ$,织物具有良好的柔软和滑弹手感,并具有良好的耐洗性能。

3 结论

1) 以异氟尔酮二异氰酸酯、聚丙二醇1000、4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)、聚氧化丙烯三醇、双端氨基聚硅氧烷和甲乙酮肟为反应原料,制备了一种滑弹型硅油。其合成优化工艺条件为:R值 $[n(\text{NCO})/n(\text{OH})]$ 为2.3,MCDEA和N3010的用量分别为单体总质量的8%和2%。

2) 在整理剂用量为50g/L、浴比为1:30、焙烘温度为120 $^\circ\text{C}$ 、焙烘时间为90s,采用二浸二轧的工艺

参考文献:

- [1]王胜,蔡中伟.水溶性有机硅的聚氨酯改性初探[J].印染助剂,1999,16(3):29-30.
WANG Sheng, CAI Zhongwei. An initial study on polyurethane-modified water-soluble silicone [J]. Textile Auxiliaries, 1999, 16(3): 29-30.
- [2]肖颖,贾梦秋.聚氨酯改性有机硅树脂的制备与性能研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2013,40(1):45-49.
XIAO Ying, JIA Mengqiu. Preparation and properties of polyurethane-modified silicone resins [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Nature Science Edition), 2013, 40(1): 45-49.
- [3]熊磊,王树根,胡春燕,等.聚氨酯改性有机硅在棉织物免烫整理中的作用[J].印染,2008,34(3):5-8.
XIONG Lei, WANG Shugen, HU Chunyan, et al. DP finish

- of cotton fabric with polyurethane modified silicone [J].
Dyeing & Finishing ,2008 ,34(3) :5-8.
- [4]康圆 ,郑水蓉 ,苏航 等. 有机硅改性水性聚氨酯乳液的制备及其性能研究[J]. 中国胶粘剂 2011 20(3) :4-5.
KANG Yuan ,ZHENG Shuirong ,SU Hang ,et al. Study on preparation and properties of waterborne polyurethane emulsion modified by organic silicone [J]. China Adhesives , 2011 20(3) :4-5.
- [5]孙家干 ,杨建军 ,张建安 等. 有机硅改性 MDI 水性聚氨酯的合成和应用[J]. 印染 2010 ,36(17) :4-6.
SUN Jiagan , YANG Jianjun , ZHANG Jian' an , et al. Synthesis and application of silicone-modified MDI aqueous polyurethane [J]. Dyeing & Finishing ,2010 ,36(17) :4-6.
- [6]KANG T J , KIM M S. Effects of silicone treatments on the dimensional properties of wool fabric [J]. Textile Research Journal ,2001 ,71(4) :295-300.
- [7]杜丽萍. 改性氨基硅油的制备及其织物整理应用[D]. 苏州: 苏州大学 ,2010.
DU Liping. Preparation of Modified Amino Silicone Oil and Its Fabric Finishing Application [D]. Suzhou: Soochow University ,2010.
- [8]TZANOV T , BETCHEVA R , HARDALOV I , et al. Quality control of silicone softener application [J]. Textile Research Journal ,1998 ,68(10) :749-755.