

有机硅柔软剂

韩富 张高勇 王军

(中国日用化学工业研究所,山西太原 030001)

摘要:综述了有机硅柔软剂在织物整理方面的研究与应用情况。介绍了有机硅柔软剂的发展与现状,论述了有机硅柔软剂的柔软机理,详细叙述了有机硅柔软剂的种类、结构及性能特点,展望了有机硅柔软剂的发展前景,提出了有机硅柔软剂存在的主要问题和改进的方向。

关键词:有机硅;柔软剂;织物

中图分类号:TQ 423

文献标识码:A

文章编号:1001-1803(2001)02-0038-04

含硅表面活性剂作为有机硅化合物中的一族,从60年代起就用于各工业领域,但大规模和全面的快速发展,是从80年代开始的。由于这类表面活性剂具有其独特的优点,表面张力低、润湿和铺展性好、热稳定性强、乳化作用大、配伍性能好,并具发泡、稳泡和抑泡作用,且无毒、无副作用。目前已在纺织、化妆品、塑料、油漆、涂料、农业化学品、石油、化工、医药、汽车、电子和机械加工等方面广泛使用^[1]。有机硅织物整理助剂在织物整理方面有着广泛的应用。该助剂不仅可以处理天然纤维织物,还可处理涤纶、尼龙等各种合成纤维。处理后的织物防皱、防污、防静电、防起球、丰满、柔软,富有弹性和光泽,具有滑、爽、挺的风格。有机硅处理还可以提高纤维的强度,减轻磨损。

1 有机硅柔软剂的发展与现状

有机硅柔软剂的研究与应用,首先是从防水整理开始的,其发展大致分为3个阶段^[2]。早在1940年,美国的 Patnode 就发表了用二甲基二氯硅烷处理纤维具有防水效果的专利报道,因在防水整理中会放出有害人体的 HCl 气体,促使人们作进一步的研究。1945年美国通用电器(GE)公司的 Elliott 等用甲基硅醇钠在碱性水溶液中浸泡纤维,经加热使纤维具有良好的防水效果。50年代初,美国道康宁(Dow Corning)公司发现用含 Si-H 键的含氢聚硅氧烷整理织物有很好的防水性能及良好的透气性,但手感差而且有机硅膜硬而脆、易脱落,后将其与聚二甲基硅氧烷(PDMS)并用,不仅有良好的防水效果,且手感柔软。此后一段时间,尽管欧、美、日本等世界各国有机硅织物整理剂发展很快,产品很多,但基本上都属于二甲基硅油的机械混合物,统称为硅油型产品,也即第一代有机硅织物柔软整理剂。此类柔软剂由于结构中不含活性基团,整理织物时自身不能发生交联,与纤维不起化学

反应,因而赋予织物悬垂性和耐洗性差。

1959年,美国道康宁公司的 Hyde 等首先申请了乳液聚合法直接生产羟基硅油乳液的专利;直到1969年该公司的 Weyendery 才发表了硅氧烷乳液聚合的研究报告;1972年 Rooks 发表了用乳液聚合法羟基封端的聚硅氧烷乳液在织物整理上的应用报道;1976年该公司公布了用乳液聚合法研制成功 DC-1111 羟基硅油乳液,这些均属于第二代有机硅织物柔软剂。该类柔软剂在金属催化剂存在下能在织物表面形成网状交联结构,使织物具有很好的柔软性和耐洗性,是目前国内外应用最成熟、最广泛的一类,但存在功能单一,在使用中易产生破乳漂油等问题。

第三代有机硅柔软剂,即改性有机硅柔软剂,是70年代后期发展起来的新一代有机硅柔软剂,很多产品已用于织物的后整理,目前国内外正在继续研究和开发。这类产品是通过在硅氧烷侧链上引入氨基、环氧基、聚酯、羟基等各种活性基团,大大提高织物的耐洗性、防缩性、亲水性等,并依靠不同的基团赋予织物不同的风格。

2 有机硅柔软剂的柔软机理^[3]

聚硅氧烷的主链十分柔顺,围绕 Si-O 键旋转所需的能量几乎为零,这表明聚硅氧烷的旋转是自由的,可以 360° 旋转,这个特性决定了聚硅氧烷成为最优良的织物柔软整理剂。优异的柔顺性起因于基本的几何分子构型,聚硅氧烷是一种易挠曲的螺旋形直链结构,由硅原子和氧原子交替组成。

在聚二甲基硅氧烷的每一个硅原子上有两个甲基,这两个甲基处在垂直于两个相近的氧原子连线的平面上。硅原子的每个甲基可绕 Si-O 轴旋转、振动,而每个甲基的三个氢原子就像向外撑开的雨伞。这些氢原子由于甲基的旋转要占较大的空间,从而增

收稿日期:2000-10-12;修回日期:2001-11-20

第一作者简介:韩富(1972-),男,山西神池人,1995年毕业于华东理工大学,助理工程师,在读硕士。

加了相邻分子间的距离。所以,聚硅氧烷分子间的作用力比碳氢化合物弱得多,且聚硅氧烷比同相对分子质量的碳氢化合物黏度低,表面张力小,成膜性强。

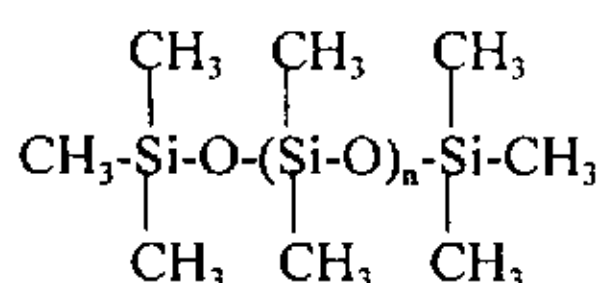
氨基聚硅氧烷由于氨基的极性很强,与纤维表面的羟基、羧基等相互作用,与纤维形成非常牢固的取向和吸附。而 Si-O 键主链的柔顺性,和硅原子上的甲基与聚二甲基硅氧烷一样,使纤维之间的静摩擦系数下降,用很小的力就能使纤维之间开始滑动,以致感到柔软。氨基聚硅氧烷与纤维之间的交联不是主要的,主要是自身缩合。氨基聚硅氧烷在纤维上吸附后,由空气中二氧化碳及水分形成碳酸,与氨基产生交联,高度聚合,在纤维表面和内部生成高聚合度弹性网状结构,赋予织物超级柔软效果和很高的耐洗性。

3 有机硅柔软剂的种类、结构及性能特点

有机硅柔软剂可分为3大类,即非活性有机硅柔软剂、活性有机硅柔软剂和改性有机硅柔软剂^[2]。

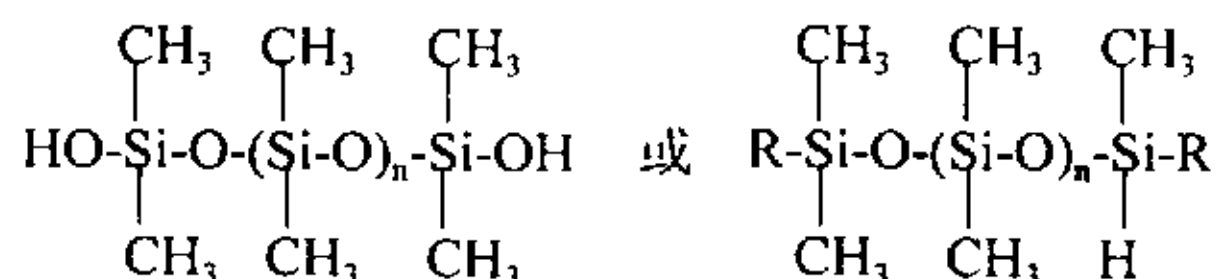
3.1 非活性有机硅柔软剂

该类柔软剂主要为二甲基硅油类,可赋予织物较好柔软性和耐热性。因不含活性基团,与纤维不起化学反应,从而赋予其悬垂性和耐洗性差。其结构为:



3.2 活性有机硅柔软剂

该柔软剂主要为羟基硅油乳液和含氢硅油乳液,在金属催化剂存在下能在织物表面形成网状交联结构,使织物具有很好的柔软性和耐洗性。其结构为

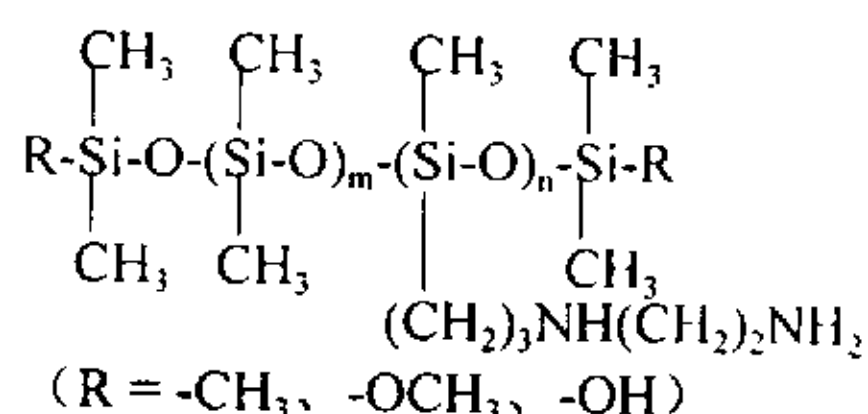


(R = -CH₃、-OH)

3.3 改性有机硅柔软剂

3.3.1 氨基改性有机硅柔软剂

氨基改性有机硅柔软剂,广泛应用于各种织物整理中,可使织物滑爽、透气、丰满,具有超级柔软手感,并具有良好的防缩性、耐洗性,产量仅次于聚醚改性有机硅。但在受热或紫外线的影响下容易泛黄,因而不宜用于浅色织物的柔软整理,且用它整理织物后,织物的吸湿性有很大下降,而吸湿性是服装舒适性的因素之一。目前商品化的氨基改性有机硅柔软剂中,有90%以上是氨基乙基氨基丙基有机硅(简称双胺型),其分子结构式为:



改进的方法有改变活性基团结构,进行环氧化、酰胺化或仲氨基化,控制改性程度或采用混合改性,也可制成稳定的有机硅微乳液^[4]。

在环氧化氨基改性中,聚硅氧烷的氨基部分吸附于纤维,赋予织物柔软光滑性;烷氧基则与聚硅氧烷的-OH端基交联,以赋予织物牢固性、压缩回复性和弹性;亲水基提供吸水性和抗静电性,以克服单纯环氧基有机硅和氨基有机硅处理时吸湿吸汗性降低、易产生摩擦静电的缺点。但是,通常伯氨基和仲氨基的环氧化反应是任意的,使生成物黏度很大,难于乳化,并且这种副反应对整理效果的改善有一定限度。所以,对常用氨基硅油环氧化改性不是优化柔软剂性能的最有效办法。通常认为,酰化改性是优化氨基硅油柔软剂、提高其对织物处理效果的有效办法^[5]。

德国 Wacker 公司对氨基硅油的综合整理效果进行了深入研究,认为尽管现在广泛使用的氨基乙基氨基丙基有机硅是高级柔软剂,但综合考虑其柔软性、白度、吸水性和易去污性来说,并不是最佳产品。其中酰化氨基乙基氨基丙基有机硅柔软剂和仲氨基官能团的有机硅柔软剂能提高综合整理效果,环己基氨基有机硅有最佳综合整理效果^[5]。德国 Wacker 公司对不同氨基改性的柔软剂进行了性能测试,比较各种氨基改性聚硅氧烷的整理效果发现:白度、吸水性和易去污性是从伯→仲→叔氨基依次提高,但兼有伯氨基和仲氨基的常用氨基聚硅氧烷的3种性能都很差,而不是处于伯、仲氨基聚硅氧烷之间。柔软性则以仲氨基最佳,白度值以环己基最高。因此,仲氨基聚硅氧烷有可能获得最佳综合整理效果^[5]。白度的提高是由氨基的化学结构造成的,热泛黄现象是由氨基氧化分解形成生色团造成的;从伯氨基到叔氨基白度的提高表明,随着烷基取代数目增加,热降解减缓;而氨基乙基氨基丙基有机硅有很强的泛黄趋势,说明该结构具有协同加速氧化降解作用,有利于形成生色团^[5]。

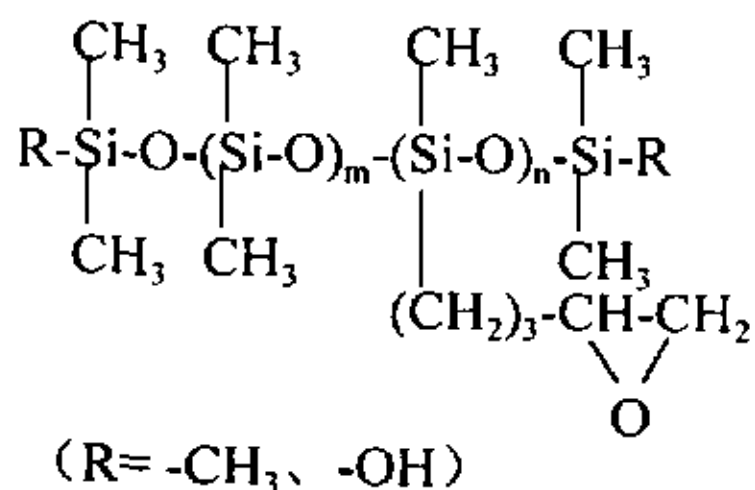
侧链仲氨基改性主要有两个途径,一是在双胺型聚硅氧烷的基础上对伯氨基进行酰化保护,减少活泼氢。酰化的整理效果主要取决于酰化反应的深度,在原氨基聚硅氧烷中的30%~70%氮原子参与酰化反应时,能取得最佳整理效果,酰化程度过高反而会损害柔软效果。可用的酰化剂有酸酐类、内酯类和碳酸酯

类等,其中以醋酸酐最经济。不同的酰化剂(如丁基内酯、醋酸酐和亚乙基碳酸酯)改性的氨基硅油,在手感、白度和吸水性等方面没有明显差异,但醋酸酐改性的主要缺点是污垢不易去除。以丁基内酯作为酰化剂,进行开环反应,将伯氨基酰化为丁酰化氨基聚硅氧烷,有较好的白度、吸水性和易去污性,但手感稍差些。另一途径是在合成时引入新的硅烷偶联剂,一般选用仲氨基类型的偶联剂以减轻双胺型硅氧烷的变黄;同时由于新的氨基官能团的引入,亲水性和易去污性都有所改善,可能获得最佳的综合整理效果。

德国 Wacker 公司报道,以偶联剂 γ -环己氨基丙基甲基二甲氧基硅烷与 $D_3 \sim D_{10}$ 在强碱催化下合成了一种氨基有机硅聚合物^[6,7]。后又提出用端羟基二甲基硅油取代 D_4 ,得到的氨基聚硅氧烷的改性基团的分布均匀,黏度稳定,易于乳化^[3]。用环己基仲氨聚硅氧烷处理的织物,其白度几乎接近未整理的原织物的白度,适用于漂白织物和浅色织物的柔软整理^[3]。

3.3.2 环氧基改性有机硅柔软剂

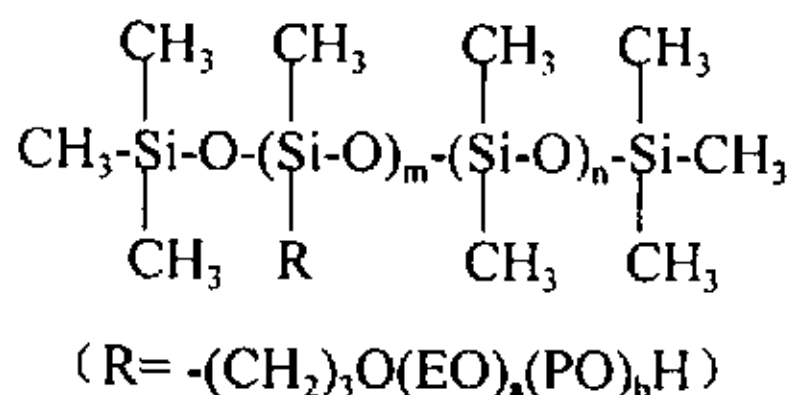
环氧改性有机硅柔软剂的结构为:



环氧改性能赋予织物卓越的平滑性和柔软性,其活性强度高,与各类纤维和其它聚合物易交联或共聚,提高织物的耐洗性、亲水性和抗静电性,且高温不泛黄。但织物的亲水性有时会降低,故多数采用混合改性(如聚醚/环氧和氨基/环氧等)。若与氨基改性有机硅并用,可起到非常理想的柔软效果^[2]。

3.3.3 聚醚改性有机硅柔软剂

聚醚改性有机硅可改善织物的亲水性、抗静电性和防污性,且乳化方便,不易漂油,工艺上有时还可与染色同浴,是目前纺织上销量最多的一类^[1,2]。典型结构为:



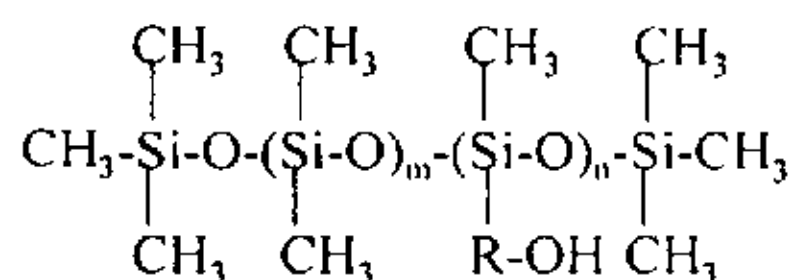
调节共聚物中硅氧烷段的相对分子质量,可以使共聚物突出或减弱有机硅的特性,如滑爽性、柔软性。

同样,改变聚醚段的相对分子质量,会增加或降低分子中有机硅比例,对共聚物的性能也会产生影响^[8]。

Campbell 报道,在聚醚改性硅氧烷分子结构中,EO 的含量也与 PP 纤维的摩擦大小有关。并指出,在共聚物中硅氧烷和聚醚配比相当时,其摩擦系数最小。化工部南通合成材料厂采用无溶剂法催化加成反应制得亲水型有机硅织物整理剂 NTF-1,它具有优异的透气性、吸湿性和优良的抗静电性,能与各种助剂同浴整理,亦能与染料同浴使用,不存在破乳漂油问题^[9]。

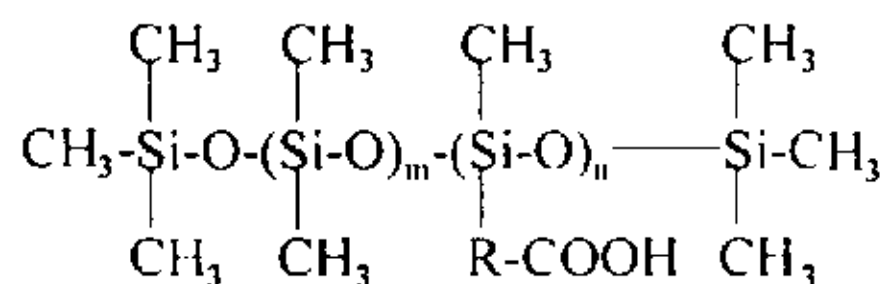
3.3.4 醇改性有机硅柔软剂

该类柔软剂可改善织物的染色性、耐热性和耐水性^[2]。一般结构为:



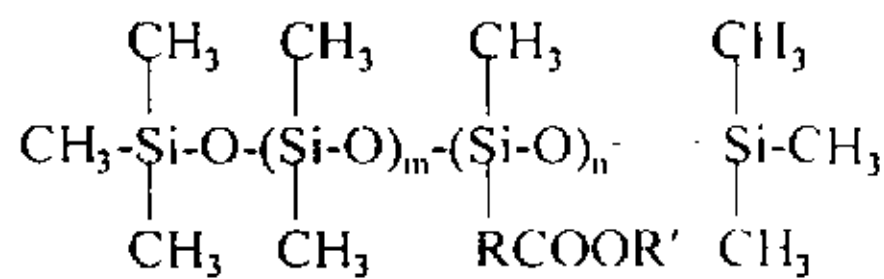
3.3.5 羧基改性有机硅柔软剂

羧基改性有机硅柔软剂具有化学反应性和极性,用于天然纤维后整理,能与纤维很好结合;用于化纤,能改善其抗静电性和吸湿性。与氨基或环氧基改性有机硅并用,可提高柔软手感,且洗涤时不易脱落^[2]。一般结构为:



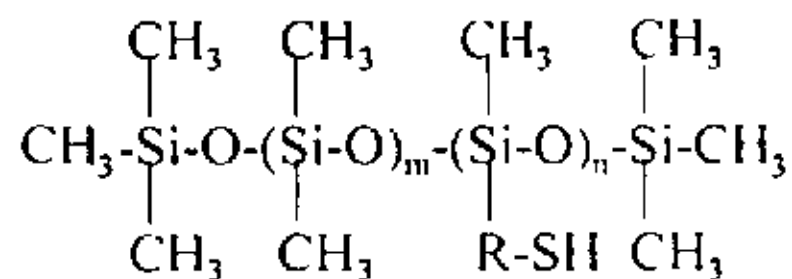
3.3.6 酯基改性有机硅柔软剂

该柔软剂使织物手感柔软滑爽、弹性好,适用于化纤及其与棉涤混纺织物的柔软整理^[2]。其结构为:



3.3.7 巯基改性有机硅柔软剂

用该柔软剂整理羊毛,可使羊毛具有持久的防皱性和润滑性^[2]。一般结构为:



3.3.8 有机硅季铵盐

有机硅季铵盐是一类新型阳离子表面活性剂,它具有耐洗、持久的抑菌效果,它抑菌范围广,能有效地抑制格兰氏阳性菌(葡萄球菌、链球菌、枯草菌)、格兰

氏阴性菌(猪霍乱杆菌、伤寒杆菌、大肠菌、肺结核菌等)、酵母菌、真菌(黑曲菌、皮肤癣菌)。

1967年,美国 Dow Corning 公司第一个发表专利,研制出有机硅季铵盐 DC-5700[其分子结构为:Si-(OCH₃)₃-(CH₂)₃-N⁺-(CH₃)₂-C₁₈H₃₇Cl⁻]。该季铵盐具有较强的杀菌、抑菌作用,并且既能和纤维素纤维反应,又能自身缩聚成膜,由于其和纤维牢固结合,故其杀菌机理为接触杀死形式,而非溶出形式,保证了人体安全性。同时,由于分子中带有3个易水解的甲氧基,水解为易起交联反应的硅羟基,能牢固地附着于纤维、皮革、纸张、木材、金属及其他非金属表面上,使固体表面耐久抗菌。季铵盐的抗菌机理在于渗透入细菌的细胞壁,使细胞壁的蛋白质凝固,从而达到杀菌、抑菌的作用。

美国 Dow Corning 公司报道,以端羟基二甲基硅油与 DC-5700 合成了一种季铵盐型有机硅聚合物,对织物的整理效果很好,尤其是去污性很好^[10]。

湖南轻工所采用 D₄ 与 DC-5700 合成了一种季铵盐型有机硅聚合物,并制成微乳液,其整理织物的抗菌性很好。

有机硅季铵盐可用于织物亲水整理,广泛赋予织物良好的吸水、吸汗性、柔软性、平滑性、回弹性、防静电性,并且无毒、无害,是一种高效、安全、多功能的柔软整理剂。有机硅季铵盐除了用作织物抗菌柔软整理外,还可用于其他材料表面上。例如,在木材、皮革、无纺布、聚氨酯、橡胶、人造纤维、合成纤维和各种硅酸盐表面涂料中适当添加有机硅季铵盐,大大加强了抗菌防霉效果;在皮革加脂剂、涂饰剂中加入硅氯化铵,除了增加柔软性、结膜牢固性外,防霉效果尤其突出;在船底的防腐保护涂层中,加入一定量的硅氯化铵,除了有缓蚀功能外,还可大大提高防藻类和其他生物附着的有效性,维持船链,延长船只的检修保养周期^[11]。

4 展望

综上所述,有机硅柔软剂是一种很有前途的柔软剂,也是纺织印染加工中提高产品质量,增加产品附加值的一种重要助剂。但仍存在一些需改进和提高的

地方,特别是产品质量的提高和产品性能的多功能化。另外,随着超细纤维的不断发展,化纤仿真技术的不断提高,超细纤维的超柔软整理剂和化纤仿真后整理剂的需求量越来越大,是今后的一个发展方向。

超细纤维比一般合成纤维织物更具有重量轻、透气、防风、拒水、柔软、悬垂性好和穿着舒适等特点,产品虽价格高,但效益好,近年来发展很快。用合适有机硅整理后,可得到超级柔软织物。整理剂一般用氨基改性硅油微乳液,溶液透明稳定,由于颗粒小,能透入纤维空隙,均匀分布在纤维表面,可改善织物吸湿、透湿性,防污和抗静电性也有所改善,是今后开发的一类重要产品。结合有机硅发展形势,目前国内对有机硅单体生产和改性技术正在提高和扩大,乳化和微乳技术也在继续研究和开发,应提高产品质量和多功能化。对于纺织产品开发,以高档、高效益为主,争取外销;在国内应研究开发量大、面广、成本低和效益好的新产品,以满足市场需要。

参考文献:

- [1] 张济邦. 印染助剂实用技术讲座连载 [J]. 印染助剂, 1998, 15 (1): 28-32.
- [2] 黄世强, 等. 有机硅柔软剂的种类与应用 [J]. 化工新型材料, 1998 (3): 20-23.
- [3] 陈荣圻. 氨基聚硅酮柔软剂 [C]. 工业表面活性剂技术经济文集, 大连: 大连出版社, 1999. 87-94.
- [4] 许元巨 (译). 氨基硅酮用作柔软剂时结构与活性的关系 [J]. 印染助剂, 1996, 13 (1): 41-44.
- [5] H. H. Lautenschlager, J. Bindl, K. G. Hahn. Structure activity relationships of aminofunctional siloxanes as components in softening finishes [J]. Textile Chemist and Colorist, 1995, 27 (3): 27-29.
- [6] WAKER CHEMIE GMB (DE). Process for preparing organofunctional organopolysiloxanes [P]. US: 4 652 662, 1987-03-24.
- [7] WAKER CHEMIE GMB (DE). Process for impregnating organic fibers [P]. US: 4 874 662, 1989-10-17.
- [8] 曹桂茹. 聚醚改性硅氧烷表面活性剂的制备和应用 [C]. 工业表面活性剂技术经济文集, 大连: 大连出版社, 1999. 457-462.
- [9] 王绪荣, 董屹. 亲水型有机硅织物整理剂 NTF-1 合成与应用 [C]. 工业表面活性剂技术经济文集, 大连: 大连出版社, 1999. 229-234.
- [10] DOW CORNING (GB). Siloxane quaternary ammonium salt preparation [P]. US: 4 417 066, 1983-11-22.
- [11] 刘少杰, 等. 3-(三甲氧基硅烷基)丙基二甲基十八烷基氯化铵的合成、性能及应用 [C]. 工业表面活性剂技术经济文集, 大连: 大连出版社, 1999. 64-65.

Organosilicon Softening Agent

HAN Fu ZHANG Gao-yong WANG Jun

(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, China)

Abstract: The study and application of organosilicon softening-agent in the fabric industry was reviewed. The softening mechanism was discussed. Their classification, structure and characteristics were expounded. An overview of these products were presented. The main problem and the improving direction of organosilicon softening agents were also discussed.

Keywords: organosilicon; softening-agent; fabric