

织物用柔软剂研究进展

张治国,尹红,陈志荣

(浙江大学 化工系,浙江 杭州 310027)

摘要 介绍了织物用柔软剂的发展历程、分类和主要品种,分析了柔软剂的作用机理及柔软剂的分子结构与应用性能之间的关系。随着复配技术和其它新技术的发展,可制出性能更优、功能更全的柔软剂,为我国织物用柔软剂的应用、复配与研制提供参考。

关键词 柔软剂; 织物; 构成

中图分类号: TS 195.23

文献标识码: A

文章编号: 0253-9721(2005)05-0128-04

Advances in the development of softening agents

ZHANG Zhī guo, YIN Hong, CHEN Zhī rong

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China)

Abstract This paper described the development history of the fabric softeners, their classification, varieties, and application, and analyzed the acting mechanism of the softener and the relationship between the molecular structure and performance characteristics of the softener. With the development of compounding and other new technologies, softeners with better quality and more functions will be manufactured. It has provided a reference for the formulation, development and application of softening agents of our country.

Key words softening agent; fabric; composition

柔软整理是印染加工中的重要后整理工序。纺织品在加工过程中,经多次处理后手感会变得粗糙,一般合成纤维织物更差,尤其是超细纤维织物。为了使织物具有柔软、滑爽、舒适的手感,就需要对其进行整理,目前应用广泛的是用柔软剂进行整理。此外在化学纤维纺丝,各种纤维的纺纱、织造等过程中均大量使用柔软剂,这是因为随着纺织品加工中高速化和小浴比方式的大量使用,织物之间和织物与设备之间相互摩擦增加,易产生擦伤、条疵等现象。使用柔软剂可使纤维本身具有与加工条件相适应的柔软平滑性以避免损伤。因此织物用柔软剂是一种重要的纺织助剂。

近年来,各种新型纤维如超细纤维得到广泛的应用,随着人们环保意识的逐步提高,各类柔软剂及其主要组分都有了进一步的改进。本文对该类助剂的发展进行评述以更好地推动我国织物用柔软剂的研制工作。

1 柔软剂的发展

最早开发的柔软剂是硫酸酯或磺酸盐类阴离子型表面活性剂。由于它们带有负电荷,故对硬水和

电解质非常敏感,且不易被纤维所吸附,因此不耐洗涤和干洗。这类柔软剂较少单独应用于棉织物的柔软整理。石蜡、天然油脂由于平滑性能特别优良,因此其乳液在纺织行业也得到了广泛使用。由于纤维本身一般都带有负电荷,由阳离子表面活性剂制成的柔软剂可以很好地吸附于纤维表面,有效地降低纤维的静电和纤维间的摩擦,使纤维伸展而不易粘结成团,从而获得柔软效果,同时赋予织物良好的抗静电性。因而阳离子表面活性剂制成的柔软剂获得了长足的发展。在 20 世纪 70 年代以后随着有机硅化学的发展,有机硅柔软剂作为一类新型的高分子柔软剂迅速发展起来。与传统的非硅类柔软剂相比,由于 Si—O 键具有比 C—O 键更低的旋转自由能,有机硅柔软剂表现出更为优异的柔软性能,因而在有机硅柔软剂出现以来短短的几十年时间里,迅速地被纺织企业采用,并且逐步取代了传统的非硅类柔软剂而成为主导的柔软剂品种^[1]。

2 柔软剂的构成

随着染整工业的发展,各种柔软剂相继出现。总的来说,按柔软剂化学组成可分为非表面活性类、

表面活性剂类、反应型和高分子聚合物乳液型 4 类。

2.1 非表面活性类

早期非表面活性类柔软剂以矿物油、石蜡、天然油脂为主。而高级脂肪醇和高级脂肪酸及高级脂肪酸酯具有良好的柔软性和高速平滑性,也可作为柔软剂的配合原料使用。柔软剂 101 即属此类。

2.2 表面活性剂类

大部分柔软剂都属于此类。其中阳离子型柔软剂对于纤维素纤维和合成纤维的整理都适用,是应用较广泛的一类。

2.2.1 阴离子型柔软剂 阴离子型柔软剂应用较早,通常是硫酸酯或磺酸盐化合物。例如植物油的硫酸化物、脂肪酸硫酸酯盐或硫酸化物、琥珀酸酯磺酸盐等。阴离子型柔软剂具有良好的润湿性和热稳定性,能与荧光增白剂同浴使用,作为特白织物的柔软剂,对织物无色变现象。与非离子复配用于漂白织物有独特的滑爽感。代表性品种为双十八烷基琥珀酸磺酸盐,商品名柔软剂 MA-700^[2]。由于纤维在水中带负电荷,因此这类柔软剂不易被纤维吸附,导致柔软效果较弱,同时对电解质敏感,通常用于棉、粘胶、丝绸等。

2.2.2 非离子型柔软剂 此类柔软剂的配伍性能良好,对电解质稳定,无泛黄的缺点,但它们对纤维的吸附性不好,耐久性低。主要应用于纤维素纤维的后整理和合纤油剂。

脂肪酸多元醇酯。季戊四醇脂肪酸酯和甘油单脂肪酸酯以及失水山梨醇脂肪酸酯是多元醇型非离子柔软剂中的主要品种。此类柔软剂对降低纤维的静摩擦系数效果优良,是一种通用型柔软剂,在合纤纺纱油剂中应用较为广泛。

脂肪酸聚乙二醇酯。代表品种有 SG 即脂肪酸聚氧乙烯醚,分子式为 $C_{17}H_{35}COO(CH_2CH_2O)_nH$,氧乙基加成数 n 很低时可以作柔软剂,适用于棉纤维的柔软处理。

烷醇酰胺和聚氧乙烯脂肪酰胺。脂肪酸二乙醇酰胺在溶液中有很好的稳泡和平滑作用,可用做柔软剂。

聚醚。聚醚类柔软剂具有优良的耐高温性能,特别适用于高速、高温、高压等场合。

2.2.3 阳离子型柔软剂 阳离子型柔软剂和各种纤维结合能力强,可使织物获得优良的柔软效果且耐久性强,耐洗涤,能改进织物的抗静电效果、耐磨强度和撕裂强度。缺点是有泛黄现象,对荧光增白剂有抑制作用,对人体也有一定的刺激性。阳离子型柔软剂应用很广,品种也很多^[3]。

叔胺盐类。又称假阳离子类,能在酸性介质中呈阳离子特性。如 BASF 的 Soromin A 等。

季铵盐类。这是最重要的阳离子型柔软剂,它在任何介质中均呈阳离子性,具有良好的柔软效果,可适用于各类纤维,不宜用于漂白和特白织物的柔软整理。这类柔软剂发展很快,主要类别及性能如下:

1) 双长链烷基二甲基季铵类。将季铵盐的单长链烷基改为双长链烷基,可提高柔软效果,改善泛黄性。双长链烷基二甲基季铵盐是较早商业化的产品^[4,5],如二氢化牛油基二甲基氯化铵,它的柔软性能优良。由于其生物降解性能差且不能制成浓缩型产品,因此国内外已开发出可生物降解的替代品,如 2 个长链烷基分别含有酯基和酰胺基的双烷酰氧乙基羟乙基甲基季铵盐和双烷酰氧乙基双甲基季铵盐。

2) 酰胺类。脂肪酰胺基代替脂肪基可改进柔软剂的耐热性。由于脂肪酰胺基的刚性较强,赋予织物柔软性,使织物手感丰满、厚实,回弹性好,因此含酰胺基的单烷基、双烷基柔软剂发展很快。如 Sapamine CH(亚乙基油酰胺乙二胺盐酸盐)、柔软剂 TR(亚甲基硬脂酰胺缩硫脲)和柔软剂 HRQ(亚甲基硬脂酰胺脲)等。此外,三乙醇胺脂肪酸酯季铵盐具有良好的柔软性、抗静电性和再润湿性。二酰胺基乙氧基化季铵盐因其对皮肤非常温和的特性而成为成功的商业产品。用尿素交联烷基酰胺基多胺,可得到聚酰胺型阳离子型柔软剂,如聚酰胺季铵盐和酰胺基多胺季铵盐,它们是聚丙烯纤维柔软剂不可缺少的成分^[6]。

3) 咪唑啉化合物(酰胺)。柔软剂 IS、柔软剂 SCM 和柔软剂 MA 均为咪唑啉季铵盐,与传统的双烷基二甲基氯化铵相比,酰胺咪唑啉季铵盐具有更好的手感和润湿性,织物褪色、泛黄现象较轻,可配成高浓度溶液使用。

4) 卵磷脂型。具有优异的生物降解性、水生物毒性和柔软性。

2.2.4 两性型柔软剂 与阳离子型柔软剂相比,两性型柔软剂对合成纤维的亲合力强,没有泛黄和使染料色变以及抑制荧光增白剂等缺点,能在多种介质中使用。由于价格较贵,目前品种尚不多。

2.3 反应型柔软剂

反应型柔软剂,也称为活性柔软剂,是在分子中含有能与纤维素纤维的羟基直接发生反应形成酯键或醚键的柔软剂。因其具有耐磨、耐洗的持久性,故又称为耐久性柔软剂^[6]。

2.3.1 酸酐类衍生物 酸酐或烯酮(一个分子脂肪酸本身脱水产物)可以与羟基反应生成酯。烯酮类柔软剂如 Aquapel 380 可以用于羊毛和锦纶等。

2.3.2 乙烯亚胺类衍生物 柔软剂 VS(十八烷基乙烯脲)即属此类,它可与丝绸、羊毛发生反应性结合,广泛应用于棉、麻、锦纶、粘胶、羊毛、丝绸、合成纤维等。近来发现乙烯亚胺类化合物具有致癌性,这类柔软剂的使用受到限制。

2.3.3 吡啶季铵盐类衍生物 柔软剂 PF(硬脂酰胺亚甲基吡啶氯化物)一类阳离子型反应性柔软剂,它可与纤维素分子上羟基或蛋白质上的氨基发生化学键合,是一种耐久性较为突出的柔软剂。

2.3.4 羟甲基型衍生物 柔软剂 MS-20(羟甲基硬脂酰胺)的活性基为羟甲基,可以获得与 VS 相仿的手感。

2.3.5 环氧基衍生物 柔软剂 ES 为具有环氧基的二硬脂酰胺乙基环氧丙基氯化铵,环氧基能与纤维反应,耐洗性能良好,用于腈纶、涤纶耐久柔软整理^[7]。

2.4 高分子聚合物乳液

这类柔软剂主要是由聚乙烯、有机硅树脂等高分子聚合物制成的乳液。用于织物整理不泛黄、不使染料变色,还有一定的防皱和防水性能。但摩擦牢度较差,价格较贵。

2.4.1 聚乙烯树脂乳液 这类柔软剂的商品名为柔软剂 PE,它以聚乙烯树脂为原料,在氢氧化钾介质中与乳化剂的作用下,高速搅拌制成。如果将聚乙烯先进行氧化处理,使其分子中具有部分羧基,能增加亲水性,平滑效果更好,获得温暖丰满的手感,柔软效果良好,对提高织物的撕破强度和耐磨强度特别有效,且具有耐高温、不泛黄,不影响印花织物的色光等优点,被国际纺织界作为树脂整理的首选配套柔软剂。但也存在透气性差、易吸附灰尘等问题^[8]。

2.4.2 有机硅类 有机硅柔软剂是纺织上应用广、性能好、效果最突出的一类柔软剂^[9,10]。由于有机硅具有润滑性、柔软性、疏水性好等优点,且合成过程无毒、无环境污染,成本合理,因此得以大量使用。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。

1) 非活性有机硅柔软剂。这是第一代的有机硅柔软剂,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,因而悬垂性和耐洗性差。

2) 活性有机硅柔软剂。这是第二代有机硅柔软

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。

3) 改性有机硅柔软剂。这是第三代有机硅柔软整理剂,在有机硅分子链上引入其它活性基团,使其具有特殊功能以适应各类织物高档整理的需要,改善织物的抗油污、抗静电和亲水性能,并使化纤织物具有天然织物的许多优点。活性基团的引入包括:氨基改性、环氧改性、聚醚改性、羧基改性、巯基改性、醇基改性、酯基改性等。

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,此类柔软剂可使织物滑爽、透气、丰满,具有超级柔软手感,并具有良好的防缩性、耐洗性。但在受热或紫外线的影响下容易泛黄,不宜用于浅色织物的柔软整理。且用它整理的织物的吸湿性有很大下降,服装舒适性受到影响。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。

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,是目前纺织上应用最多的一类。

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,能提高织物的耐洗性、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。

仅用一种活性基团改性,往往达不到最佳的改性效果,近年来,已发展到将多种活性基团共同使用,使其兼具多种活性基团的优点。包括聚醚—氨基改性、环氧—聚醚改性、氨基—环氧基改性、醇基—聚醚改性等。

2.4.3 聚氨酯 水溶性可交联聚氨酯弹性体基于特殊的反应性聚氨酯,应用过程中释放的反应性异氰酸酯基促使纤维和纱线表面薄膜的形成。与氨基变性有机硅并用,可以获得超柔软而又富有弹性手感。

2.4.4 聚酯树脂 聚酯型柔软剂适用于聚酯纤维,它的原材料是聚酯、聚醚构成的嵌段共聚物,高温处理后可与聚酯纤维形成共晶,从而使这类柔软剂用于聚酯纤维时具有洗涤耐久性。用聚酯类柔软剂处理的织物的回弹性、柔软性、悬垂性都可得到提高,且浴中柔软效果非常显著,对染色无任何影响。

3 柔软剂研究展望

随着柔软整理工艺的发展,各种新型环保表面

活性剂的开发和应用,柔软剂的发展有以下趋势。

3.1 开发环保型柔软剂

ISO14000 的颁布与实施以及国内外市场对生态纺织品和环境保护要求的提高使环保型柔软剂成为国内外纺织助剂厂商竞相开发的产品^[11]。目前开发无甲醛、生物降解性能良好的柔软剂成为大势所趋。烷基咪唑啉型、脂肪酸三乙醇季铵盐、双酯基季铵盐、卵磷脂型季铵盐都属于新一代的环保柔软剂产品^[12]。

3.2 柔软剂的专用化

开发适应新型纺织纤维、适用于各类织物的专用柔软剂以满足人们对纺织品越来越高的服用性能要求是柔软剂的重要发展方向之一,目前已形成柔软滑爽、柔软回弹、柔软丰满、柔软吸水(或汗)、柔软糯爽或超柔软等专用柔软剂品种。

3.3 运用新技术开发新型柔软剂

3.3.1 复配增效 通过将 2 种以上具有不同性能的柔软剂复配,利用协同作用制成的新品种具有比单组分更优异的性能,这是开发新型柔软剂的主要方式之一。非离子和阳离子、阴离子和阳离子柔软剂进行复配可以得到性能更好、功能更多的柔软剂产品。

3.3.2 开发新型柔软剂 在原有柔软剂结构上引入另一种柔软剂的功能基团,从而得到高性能的新型柔软剂。通过对二甲硅油的改性处理人们已经得到一系列性能良好的改性有机硅产品,对双长链烷基季铵盐的改性则大大改善了产品的生物降解性能。

3.3.3 微乳化技术 该技术在有机硅柔软剂制造过程中广泛应用^[13],使产品耐热、耐剪切等稳定性增加,对织物的渗入性也提高,并对纤维的浸润和包覆也有利,可明显提高柔软效果。

参考文献:

- [1] 郭士志,廉志华.纺织品用有机硅柔软剂[J].纺织标准与质量,2002,(4):38-39.
- [2] 杨栋梁.织物的柔软整理(二)[J].印染助剂,1999,16(2):35-36.
- [3] 周绍箕.阳离子型柔软剂的合成、性能及应用[J].印染助剂,2002,19(3):1-5.
- [4] 钟宛芸.织物柔软剂的应用概况[J].精细化工,2002,19(增刊):116-117,121.
- [5] 邹文苑.织物柔软剂的发展趋势[J].日用化学品科学,1999,(5):11-16.
- [6] 黄茂福.纺织助剂的基本特性、检测与应用(二):柔软剂[J].染整科技,1996,(4):46-55.
- [7] 岳可芬,李涛,周春生.新型阳离子柔软剂的合成[J].西北大学学报(自然科学版),2000,30(3):225-226.
- [8] 钟雷,丁悠丹.聚乙烯乳液柔软剂的进展[J].印染,1996,22(10):37-40.
- [9] 韩富,张高勇,王军.有机硅柔软剂[J].日用化学工业,2001,31(2):38-41.
- [10] 刘燕军.氨基硅油柔软剂[J].纺织学报,1999,20(6):374-376.
- [11] 任春华,邱力琴.柔软剂的环保限制及其对策[J].泸天化科技,2000,(1):58-60.
- [12] 刘力,魏晋,邵双喜.三乙醇胺脂肪酸酯铵盐及季铵盐的制备和应用研究[J].皮革化工,1999,16(1):28-30.
- [13] 叶金鑫.有机硅微滴乳液——新一代的纺织品柔软整理剂[J].丝绸,1997,(12):54-55.