

氨基硅油柔软剂

刘 燕 军

(天津纺织工学院)

【摘要】 本文介绍了氨基硅油柔软剂的结构及其整理效果,并讨论了氨基取代基对其柔软整理效果的影响;介绍了氨基硅油泛黄问题的解决方法和氨基硅油的乳化技术。

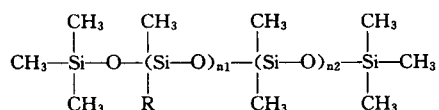
关键词: 染整 助剂 氨基硅油 柔软剂

中图分类号: TS 190.2

硅油是一种具有优良应用性能的聚合物,它热稳定性好,耐磨,且无毒无味,无刺激,表面张力低,平滑性好,经整理后的织物还具有很好的透气性;而且,硅油可以通过其侧链的改性引入官能团,以获得具有不同特性的产品,从而用作防水整理剂、消泡剂、润湿剂、纤维润滑剂、柔软剂等。自六十年代以来,柔软整理一直是硅油应用最为广泛的领域,而在众多的硅油柔软整理剂中,氨基硅油具有其他柔软剂无法比拟的“超柔软”效果。

一、氨基硅油的整理效果

氨基硅油是在甲基硅油的侧链上引入氨基而得:



(R 是 $(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 或 $(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{R}'$)

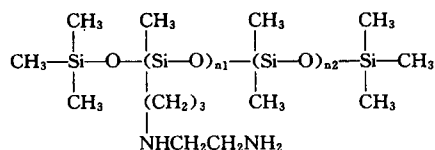
当用硅油进行柔软整理时,硅油分子可在纤维表面产生定向吸附,使纤维表面由一层甲基覆盖,从而增加了纤维表面的平滑性。同常规的硅油类柔软剂相比,氨基取代基的引入可使织物的拉伸弹性和抗弯刚度增加;同时使织物的表面粗糙度大幅度增加,摩擦系数减少,从而赋予织物优良的悬垂性和柔软性;另外氨基硅油还可降低织物的硬挺度,增加其弹性,使织物具有悬垂,飘逸的外观,达到“超柔软”效果^[1]。

由于氨基硅油类柔软剂的分子中含有少量的羟基或硅氢键,能够使硅油大分子之间交联

生成网状薄膜,使硅油牢固地包附在纤维外部;同时这些基团还可同纤维中的 $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ 等基团形成共价键^[2];因而经氨基硅油整理后的织物具有优良的水洗牢度。

二、氨基硅油中氨基取代基对其整理效果的影响

目前,应用最多的氨基硅油柔软剂是具有如下结构的氨基硅油:



但经研究证明这并不是最佳的结构,氨基硅油的整理效果与其取代基的结构有着很大关系^[3]。将织物整理后的效果分为5级,5级最好,1级最差,其结果见表1,2。

表1 取代基对织物性能的影响

取代基	伯胺基	仲胺基	叔胺基	$-(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$
手感	1	4-5	3	4
白度	3	4	4-5	1
亲水性	1-2	2	4	1
去污性	3	3-4	4	2


由表1可知:

① 仲胺基硅油的柔软效果最好,而伯、叔胺较差。② 经氨基硅油处理后的织物在高温下焙烘时,常常会出现织物泛黄、白度下降的现象,这是由于氨基取代基氧化分解形成了发色基团。当取代基由伯胺基变为叔胺基时,由于烷基取代度的增加,胺上的活泼氢减少,降低了降

解速度,从而使白度得到了提高;而对于取代基 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3$,它极易发生重排形成双键,因此加速了发色团的形成,白度很差。③由于硅油具有强烈的疏水性,一般整理后的织物亲水性都有所下降,但随着取代基烷基化程度的提高,N-H键减少,硅油对纤维的定向吸附作用减弱,因而使织物的亲水性,去污性有所提高;而对于取代基 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3$,由于取代基产生了类似于螯合的定向作用,因而织物的亲水性、去污性更差。

由表1比较整理后织物的综合性能,以仲胺基(例如 $\text{R-NH}-(\text{CH}_2)_3$)取代的硅油整理效果最佳。在仲胺基结构中,R取代基的结构对整理效果也有很大影响,见表2。

表2 氨基取代基链长对织物性能的影响

R-	CH_3	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$			$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2$	未整理 织物
		n=3	n=11			
手感	4	1-2	4	5	4	1
白度	3	4	4	5	1	4
亲水性	1	4	2	4	1	5
去污性	3	3	3	3	2	3

由表2可知:①织物的手感在整理后都有了很大提高(但当 $\text{R}=\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2$ 时,其整理后的织物的手感无明显改善),其中以 $\text{R}=\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}$ 时,整理效果最好,而其余的硅油整理1效果类似。②随着R基链长的增大,空间位阻增大,因而减少了氨基的降解速率,使整理后的织物白度得到了改善,而且当 $\text{R}=\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}$ 时,白度还有所提高。③随着R基链长的增大,由于空间位阻的增加而使硅油的定向吸附减弱,亲水性上升;当R过大时,R的疏水性也大大增大,因而亲水性又呈下降趋势。④R基链长对去污性影响不大。

综合以上各种性能,当 $\text{R}=\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}$ 时,整理后的织物具有最好的整理效果。

三、氨基硅油泛黄问题的解决

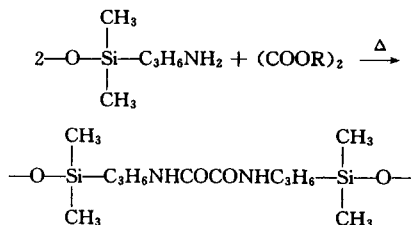
泛黄问题是氨基硅油应用中的一个障碍,对于手感最好的仲胺基硅油,它的白度并不理

想,因此许多人对这一问题进行了广泛的研究。氨基硅油的泛黄问题是由于氨基的氧化所造成的,因此解决问题的关键是减弱氨基的活性。这通常可以用以下几种途径来实现:

1. 封闭氨基上的活泼氢。例如,当取代基变为叔胺基时,由于N-H键的消失,取代基活性下降,织物的白度有很大提高,但这首先要以织物手感的下降为代价。

2. 加入环氧化合物的嵌段,使之在硅油分子中产生活泼氢,减弱氨基降解的几率;而且,当硅油中引入环氧基团后,还可以改善织物的吸水性,抑制静电的产生。

3. 使氨基酰化^[4],氨基经酰化后,取代基氮原子上的电荷被羰基吸引,因而活泼性大大下降,泛黄的问题可得到较好的解决。例如,用酸酐或草酸脂进行酰化:



经过这种改性后的氨基硅油的柔软效果、乳液稳定性以及水洗牢度都不受影响。

四、氨基硅油的乳化技术

氨基硅油具有一定的阳离子性,因此在选用乳化剂时,应避免使用阴离子乳化剂,常用非离子乳化剂。

氨基硅油具有很强的疏水性,其乳液一般为乳白色;应用中的贮存稳定性尚可,但在使用中,受到很强的剪切作用时,会发生破乳现象,产生飘油,沾污织物。目前,国外已经形成了成熟的氨基硅油微乳液技术,因而使氨基硅油乳液的稳定性有了很大提高。有专利报道氨基硅油的微乳液配制方法如下^[5]:

15%氨基硅油微乳液的配制:

氨基硅油 15g 加非离子乳化剂 3g 加乙二醇 3g → 400r/min 下搅拌 15min → 加入 HAC 2g

→继续搅拌 15min, 搅拌中滴入水至透明乳液总重 100g。

(当配方中不加入 HAC 或乙二醇时, 乳液为一般乳液。)

由表 3 可以比较微乳液与普通乳液的粒子大小。由于微乳液的乳液粒子更加细小、均匀, 在进行织物整理时, 氨基硅油分子更容易均匀地分布在织物上, 并且更易于渗透到纤维内部, 对纤维内外同时进行润滑, 从而达到更好的柔软效果^[6]。

表 3 乳液粒子尺寸的比较

	乳液粒子	外观
普通乳液 微乳液	>0.1 μ m 几十个 nm	乳白色 半透明

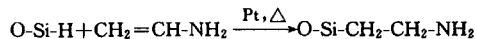
五、结束语

目前, 国内已可生产具有不同分子量和氨当量的氨基硅油柔软剂, 但对于氨基硅油的乳化技术还不完善, 在生产中常出现前述的漂油问题, 因此氨基硅油的完全推广还需对其乳化技术进行研究。

如上所述, 氨基硅油的应用性能与其取代基的结构有很大关系, 而目前国内的氨基硅油

产品单一, 多数为具有 $\text{CH}_3\text{-NH-(CH}_2)_3$ 取代基的氨基硅油, 因此应大力开发新结构的产品。

目前, 氨基硅油的合成路线主要为不饱和胺与含氢硅油在铂催化剂催化下进行加成:



因此新产品的开发关键在于不饱和胺的选择与开发。

另外, 可从结构上进一步引深氨基硅油的功能性, 例如, 在硅油分子上引入氨基的同时, 再增加聚醚、环氧基等改性基团, 以兼具柔软、吸湿、抗静电等性能; 这些亲水性基团的引入还可改变硅油的水溶性, 解决了上述的乳化问题; 但这些基团对柔软效果的影响仍需进一步研究。

参 考 资 料

- [1] Textiles Colorist & Chemist, Vol. 18, 1986, No. 3, P34-7.
- [2] Colourage, Vol. 38, 1991, No. 6, PXII.
- [3] Textile Prax. Inter., Vol. 47, 1992, No. 2, VIII-X, 460-1.
- [4] Amer. Dye. Rep., Vol. 82, 1993, No. 9, P58.
- [5] EP 404, 027.
- [6] Amer. Dye. Rep., Vol. 77, 1988, No. 8, P36.