

纺织染整用有机硅类产品改性的研究进展

张萍¹, 俞成丙², 伍芳芳²

(1.科凯精细化工(上海)有限公司, 上海 201512;

2.上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘要:介绍了纺织染整中常见的有机硅类助剂改性技术,包括有机硅的环氧基改性、羧基或羟基改性、氟烷基改性、氨基改性、聚醚改性等。指出了目前有机硅改性的研究重点,并对纺织染整行业中有有机硅类产品改性的发展方向进行了展望。

关键词:有机硅;改性;纺织

中图分类号:TQ610.4+8

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2020)09-0001-03

有机硅是一类很重要的原材料,它是以 Si—O—Si 为主链,在 Si 原子上以共价键的方式连接各类有机基团的聚合物,主要用于汽车的封装材料、纺织助剂、日化用品、医疗材料、工业黏合剂等领域^[1-3]。随着化工行业制造水平的提升,以及市场需求的持续增加,我国有机硅的产量不断增长,产品品种不断增多^[4]。

有机硅有很多特殊的性能,从有机硅分子链上看, Si—O 键和 Si—C 键的旋转能垒较低,甲基能有效屏蔽 Si—O 分子间引力,降低骨架的极性;键长较长,使得相邻硅原子上甲基之间空间位阻减小。因此有机硅类纺织助剂具有较低的结晶点,较低的玻璃转化温度,较低的黏度且随温度变化小,较低的表面张力和表面能等特点,可以利用有机硅材料开发大量的纺织助剂^[5-6]。但较差的附着力和耐化学介质性能、较高的价格以及纺织行业中不断提高的应用要求^[7-8],使得有机硅纺织助剂有必要进行改性,这样才能取得更好的纺织整理效果,本文对纺织整理涉及的有机硅改性进行了综述。

1 有机硅的活性基团改性

1.1 环氧基改性有机硅

有机硅中部分甲基(包括侧基及端基)被环氧基取代后生成的环氧基改性有机硅,具有许多不同于未改性有机硅的特性。利用环氧基的反应活性,提高织物柔软性和吸附性,从而在织物手感整理、亲水整理、吸湿排汗等方面广泛应用。

常见的环氧基有以下几种,见图1。环氧基改性有

机硅主要合成方法有3种:氢硅化加成法、异官能缩合法、开环加成法。由于环状硅氧烷开环反应比较容易发生,一般都是在制成聚硅氧烷高聚物后再进行改性,目前应用最为广泛的方法是氢硅化加成法,即用 Si—H 键的有机硅与不饱和环氧化合物进行加成反应。张招贵等^[9]采用氢硅化加成法合成了侧链型环氧改性有机硅,得到的环氧基改性有机硅对织物进行整理,整理后的织物具有较好的抗黄变性、平滑性,同时柔软性提高。此外,苏喜春等^[10]以 D₄、环氧基团的硅烷偶联剂为原料,在碱性催化剂作用下,采用乳液聚合的方法合成了环氧基改性有机硅乳液。

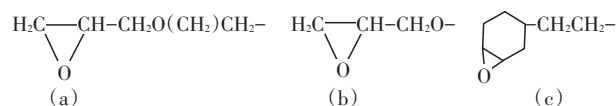


图1 常见的环氧基改性有机硅中的环氧基

1.2 羧基或羟基改性有机硅

有机硅中部分甲基(包括侧基及端基)被羧基或羟基取代后生成羧基或羟基改性有机硅,利用羧基或羟基的反应活性改善有机硅的综合应用性能。羧基改性有机硅所带的羧基主要有—C₂H₄COOH、—CH₂CHCH₃COOH、—C₁₀H₂₀COOH等。合成羧基改性有机硅的方法有很多,如奥列尔 P^[11]采用含氢聚硅氧烷与烯丙基琥珀酸酐进行硅氢加成,然后水解合成得到羧基有机硅,通过现代表征方法验证该羧基聚硅氧烷的侧基为(CH₂)₃CH(COOH)CH₂COOH。安秋凤等^[12]用氨值为0.2895 mmol/g、分子量为5260的氨丙基有机硅与环状二元酸酐如琥珀酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐反应制得了3种不同羧基改性有机硅,发现3种羧基改性有机硅均能改善织物的柔软弹性、撕裂和断裂强度,且羧值变化对织物的吸湿性、回弹性影响较大。

收稿日期:2020-06-24

作者简介:张萍(1970-),女,学士,主要研究方向为纺织染整助剂的研发与应用。

羟基改性有机硅所带的羟基主要有： $-(CH_2)_3OC_2H_4OH$ 、 $-(CH_2)_3OCH(CH_2OH)_2$ 、 $-(CH_2)_3OCH_2CHCH_3OH$ 、 $-CH_2CHCH_3C_6H_4OH$ 等。主要合成方法有氢硅化加成法、缩合法和金属有机化合物法，通常先三甲硅基化，待加成反应结束后，再将硅基水解或醇解下来，即可恢复羟基，其一般反应式示意图如图2所示。杨建奎等^[13]在氯铂酸催化下，含氢有机硅与丙烯醇通过硅氢加成反应，制得 β -羟基异丙基有机硅，采用最佳的合成工艺，产物收率可达85.5%。姚明等^[14]采用含氢有机硅与烯丙基聚醚混合均匀，升高到一定温度，慢慢加入铂催化剂，约1 h后结束反应，得到端基或烷羟基有机硅，并用于改性水性聚氨酯。

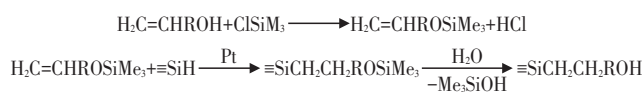


图2 氢硅化加成法合成羟基改性有机硅的一般过程

2 有机硅的氟烷基改性

在有机高聚物中引入氟原子，可提高热稳定性，在聚硅氧烷中，氟代具有更广泛的作用，而且多在烷基侧链的 γ -位置上，这是由于硅呈电正性，若在 α -位置和 β -位置上氟代，易导致耐热性降低，这也是氟烷基有机硅多为 $CF_3CH_2CH_2-$ 一类的原因。氟烷基改性有机硅具有耐油、耐溶剂、耐化学药品特性，用作织物防水、防油、防血液整理以及皮革用防水防污整理等。

目前，合成氟烷基改性有机硅常用的含氟单体主要有(甲基)丙烯酸氟烷基酯类、氟烷基乙烯基醚类和氟烯烃等。可采用自由基聚合，通过乳液聚合、溶液聚合、本体聚合等方法进行合成^[15-16]，引入部分碳氟键可达到提高性能的目的。徐芸莉等^[17]先采用 D_4 、乙烯基双封头剂、 D_3F 合成氟硅预聚体，再以有机硅改性聚乙烯醇类乳化剂、聚氧乙烯基醚类非离子乳化剂和烷基苯基磺酸盐类阴离子型乳化剂配成复合乳化剂，将预聚体作为丙烯酸酯的改性单体，通过乳液聚合合成了新型聚合物乳液。班文彬等^[18]采用硅氢加成法在无溶剂的条件下，将含氢有机硅、烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯醚、丙烯酸氟烷基酯及硅烷偶联剂在氯铂酸/异丙醇溶液的催化作用下，通过本体聚合进行接枝共聚，合成水性氟硅聚合物，然后机械搅拌制得不同浓度水性氟硅聚合物乳液，该乳液都具有稳定性好、表面活性高等性能。含氟有机硅因结合了有机硅和氟碳化合物的双重性质，有卓越的耐候性、防水防油性等优点，可作为消泡剂、防水剂、防油剂等广泛应用于纺织、皮革和纸张等领域^[19-20]。

3 有机硅的氨烷基改性

氨烷基改性有机硅可以看成二甲基有机硅中部分甲基(包括侧位及端位)被氨烷基取代后的产物。氨烷基有机硅除保留着二甲基有机硅原有的疏水性及脱模性外，氨烷基的存在还可以赋予其反应性、吸附性、润滑性及柔软性等特点。

氨烷基有机硅中的氨基主要有 NH_2 、 $NHCH_2CH_2NH_2$ 、 $NHC_2H_4NHC_2H_4NH_2$ 等，不同氨基赋予有机硅不同的性能，可分为端基型、侧基型、端-侧基型及环己氨基型有机硅^[21-22]。黄良仙等^[23]用 D_4 、KH602和六甲基二硅氧烷为原料，采用本体聚合反应合成了N、N-二甲基- γ -氨丙基- γ -氨丙基聚二甲氧基硅烷，作为织物柔软剂，研究结果表明，随着氨基改性聚硅氧烷中氨值增大，弯曲刚度减小，织物柔软效果增强，表面摩擦系数增大，织物滑爽性能下降，同时白度也降低。郑亚森^[24]用不同的原料合成了不同类型的氨基有机硅，分别以KH902、 D_4 为原料反应合成了一系列不同氨基含量的侧链氨丙基有机硅；以四甲基二氢二硅氧烷、烯丙基胺为反应物，在二氧化铂催化下进行硅氢加成反应，成功合成了双氨丙基四甲基二硅氧烷，将其作为封端剂与 D_4 、四甲基氢氧铵硅醇盐催化阴离子开环聚合反应，合成了氨丙基封端的有机硅，可应用于纺织助剂。

4 有机硅的聚醚改性

聚醚改性有机硅是具有亲水性的聚醚链段与疏水性的聚硅氧烷链段通过化学键连接而成，可作为表面活性剂、匀泡剂、乳化剂等。使用的聚醚一般有聚乙二醇、聚丙二醇、乙二醇与丙二醇的共聚物等^[25]。聚醚改性有机硅的合成方法主要有2种，一是用缩合法合成SiOC型聚醚改性有机硅，二是氢硅化法合成SiC型聚醚改性有机硅，后者较为常用，采用含有Si-H有机硅与末端含有碳碳双键的聚醚进行加成反应。任新华等^[26]以甲基含氢有机硅、烯丙基聚醚为原料，通过硅氢加成反应合成了聚醚改性有机硅，所合成的聚醚改性有机硅具有一定的表面活性，经其整理后的织物亲水性与抗静电性明显得到改善。

除了上述改性之外，还有其他有机基改性有机硅，包括巯基、甲基丙烯酰氧烷基、长链烷基等，都可以接入有机硅，提高其与有机物的亲和性，一般可以通过加成、接枝、共聚等方法进行改性，接入不同的基团赋予有机硅不同的功能^[27-30]。例如，具有高电极性与高介电性的氰乙基改性有机硅可用作电容器介电液体；具有良好脱模性与有机树脂相容性的甲基苯乙基改性

有机硅可用作树脂改性、纤维处理及涂料助剂^[27]；具有较好反应活性的甲基丙烯酰氧烷基有机硅可用作树脂改性及黏结剂。

5 结语

目前,改性有机硅已经在纺织染整行业获得了应用,并取得了理想的应用效果。科研人员要在现有技术基础上通过工艺优化、化学改性等途径充分发挥改性有机硅的性能,开发具有更高性价比的产品,以满足生产和纺织市场的需求。未来的高分子材料已经向高性能、多功能、复合化及智能化方向发展,因此对纺织染整中有机硅类助剂的改性研究提出了更高的要求。科研人员需要探索有机硅改性的新工艺、新方法,根据纺织染整加工中不同功能需求与应用场合,选择合适的改性方法,得到具有更好性能的改性有机硅,使有机硅具有更高的应用价值,更好地满足纺织染整行业的需求。

参考文献:

- [1] 钟申洁,李家伟,李岩阁,等.无皂交联水性有机硅改性聚酯涂层的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2019,35(2):141-146.
- [2] 夏云峰,宋新明,何建宗,等.复合绝缘子用硅橡胶老化状态评估方法[J].电工技术学报,2019,34(S1):440-448.
- [3] 梁英,高婷,刘超,等.高岭土染污硅橡胶电晕老化后的沿面闪络电压研究[J].绝缘材料,2019,52(1):35-41.
- [4] 胡娟,张爱霞,陈莉,等.2019年国内有机硅进展[J].有机硅材料,2020,34(3):68-94.
- [5] 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.
- [6] 阎克路.染整工艺学教程[M].北京:中国纺织出版社,2005.
- [7] 张东阳,王木立,马智俊,等.有机硅改性树脂技术的研究进展[J].中国涂料,2012,27(10):20-23.
- [8] 何嫣.氨基硅油及其构效关系研究[D].杭州:浙江大学,2007.
- [9] 张招贵,陈水生,李国斌.环氧改性聚硅氧烷的合成及其应用[J].印染助剂,2006,23(4):14-16.
- [10] 苏喜春,王树根,苏开第.环氧改性水溶性硅油的合成[J].印染助剂,2005,22(6):27-30.
- [11] 奥列尔P.具有二羧基官能团的硅氧烷:1662580A[P].2005-05-10.
- [12] 安秋风,李临生,黄良仙,等.官能团转化法制备羧基硅油及其柔软性能研究[J].高分子学报,2001,14(2):163-168.
- [13] 杨建奎,董新荣,李志光.硅氢化加成合成 β -羟基异丙基硅油的研究[J].精细化工中间体,2005,35(6):41-43.
- [14] 姚明.烷基硅油改性水性聚氨酯的合成和性能研究[D].杭州:浙江大学,2006.
- [15] ZENG T C, ZHANG P F, LI X X, *et al.* Facile fabrication of durable superhydrophobic and oleophobic surface on cellulose substrate via thiol-ene click modification[J]. Applied Surface Science, 2019, 493: 1 004-1 012.
- [16] 李光亮.有机硅高分子化学[M].北京:科学出版社,1998.
- [17] 徐芸莉,倪勇.氟硅改性丙烯酸乳液的合成研究[J].新型建筑材料,2003,(9):6-9.
- [18] 班文彬,刘伟区,申德妍,等.功能性水性氟硅聚合物的制备[J].华东理工大学学报,2006,(6):643-647.
- [19] SUI Z H, SAN J L, WANG X, *et al.* Organic fluorosilicone modified polyacrylate emulsion finishing agent[J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2019, 103(4): 208-212.
- [20] ZHU K Y, LI X H, SU J F, *et al.* Improvement of anti-icing properties of low surface energy coatings by introducing phase-change microcapsules[J]. Polymer Engineering and Science, 2018, 58(6): 973-979.
- [21] 范艳苹,贺江平,陆少锋,等.亲水性有机硅柔软剂的合成及应用研究[J].纺织科技进展,2006,(1):33-35.
- [22] 苏喜春,王树根.氨基改性有机硅微乳的制备与性能[J].印染助剂,2003,20(6):36-38.
- [23] 黄良仙,安秋风,张西亚,等.新型氨基聚硅氧烷柔软剂的制备、表征与应用性能研究[J].印染助剂,2006,23(9):22-24.
- [24] 郑亚森.氨基改性硅油的合成及其功能化研究[D].济南:山东大学,2012.
- [25] 李俊妮.新型聚硅氧烷嵌段共聚物的合成研究进展[J].精细与专用化学品,2012,20(10):42-45.
- [26] 任新华,吴明华.聚醚改性硅油的制备及其在棉织物舒适性整理中的应用[J].浙江理工大学学报,2009,26(2):189-193.
- [27] 朱沛沛,郝欢,彭青,等.改性有机硅柔软剂的研究进展[J].国际纺织导报,2013,(4):46-50.
- [28] 黄文润.加成型液体硅橡胶的底涂剂及增粘剂[J].有机硅材料,2005,19(4):39-45.
- [29] ONO K. Resin composition used as e. g. potting agent, comprises polyorganosiloxane containing mercaptoalkyl group bonded to silicon atom, polyorganosiloxane chosen from linear and branched polyorganosiloxanes, photoinitiator, and fumed silica;JP2018058991-A[P].2018-04-12.
- [30] 秦文,吴伟,何海.长链烷基改性有机硅聚醚共聚物的合成和应用性能研究[J].日用化学工业,2018,48(1):18-22.

(下转第17页)

1.8%,捻度测试的纱线实测平均捻度 683.8 T/m,捻度偏差率为 2.4%(标准±8%),捻度变异系数为 6.25%(优等品标准≤10%)。纱线强伸性测试测得平均强力为 103.4 cN,断裂伸长 CV 值为 6.59%,伸长率 23.62%。最终纺制的粗纺羊绒纱线符合 FZ/T 73009—2009 标准。

3 结语

(1)和毛加油工序对粗纺生产高支羊绒纱线的成纱质量尤为重要,根据羊绒纤维原料的品质进行油水的合适配比。

(2)后纺工序中的络筒、并线和倍捻环节,车速和张力等参数均低于常规纱,有利于提升高支细特羊绒纱线的成纱质量。

(3)通过合理的原料选择、工艺优化,能够生产出质量稳定的粗纺纯羊绒纱线,提升了粗纺羊绒产品附加值。

参考文献:

- [1] 李培玲,张志,徐先林.提高粗纺羊绒纱线质量的工艺控制[J].毛纺科技,2008,(11):36-38.
- [2] 朱春翔,黄立新.粗纺 20.83 tex 纯羊绒纱的开发[J].上海纺织科技,2012,40(8):37-38,56.
- [3] 黄立新,李彦培,朱春翔,等.细特纯羊绒纱纺纱关键技术研究[J].上海纺织科技,2011,39(1):41-42,44.
- [4] 胡兆平.开发 36-48 支粗纺高支羊绒纱的工艺探讨[J].硅谷,2012,(3):169-170.
- [5] 彭涛,赵英,赵俊凤.粗纺羊绒纱线质量控制与管理[J].内蒙古质量技术监督,2002,(1):36.

Development and Quality Control of Woolen Cashmere Yarn

NI Xiao-wei, CHEN Ji-hua, LUO Yu-ying, WANG Xin-yi, XI Pei-zhong, HUANG Li-xing*

(Jiaying University, Jiaying 314001, China)

Abstract: In view of the demand of high count woolen cashmere yarn in the consumer market, the high count woolen cashmere yarn based on the new demand of sweater industry was developed by the cooperation of production and learning. Through the optimization of raw materials, the analysis and research of product process design, the transformation of carding machine and trestle spinning machine, and the reasonable configuration of process parameters, the high-quality production of woolen cashmere yarn was realized. The product test results showed that the yarn met the requirements of FZ/T 71006—2009 “cashmere knitting yarn”, which could meet the demand of high-end sweater products.

Key words: cashmere; woolen; cashmere high count yarn

(上接第 3 页)

Research Progress on the Modification of Organosilicon Products as Textile Dyeing and Finishing Auxiliaries

ZHANG Ping¹, YU Cheng-bing², WU Fang-fang²

(1.Plucra Chemicals (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 201512, China; 2.College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The conventional modification technologies of organosilicon auxiliaries in dyeing and finishing were introduced, including epoxy modification, carboxyl or hydroxyl modification, fluoroalkyl modification, aminoalkyl modification and polyether modification. The emphasis of silicone modification was pointed out, and the development direction of silicone modification was prospected in textile field.

Key words: organosilicon; modification; textile