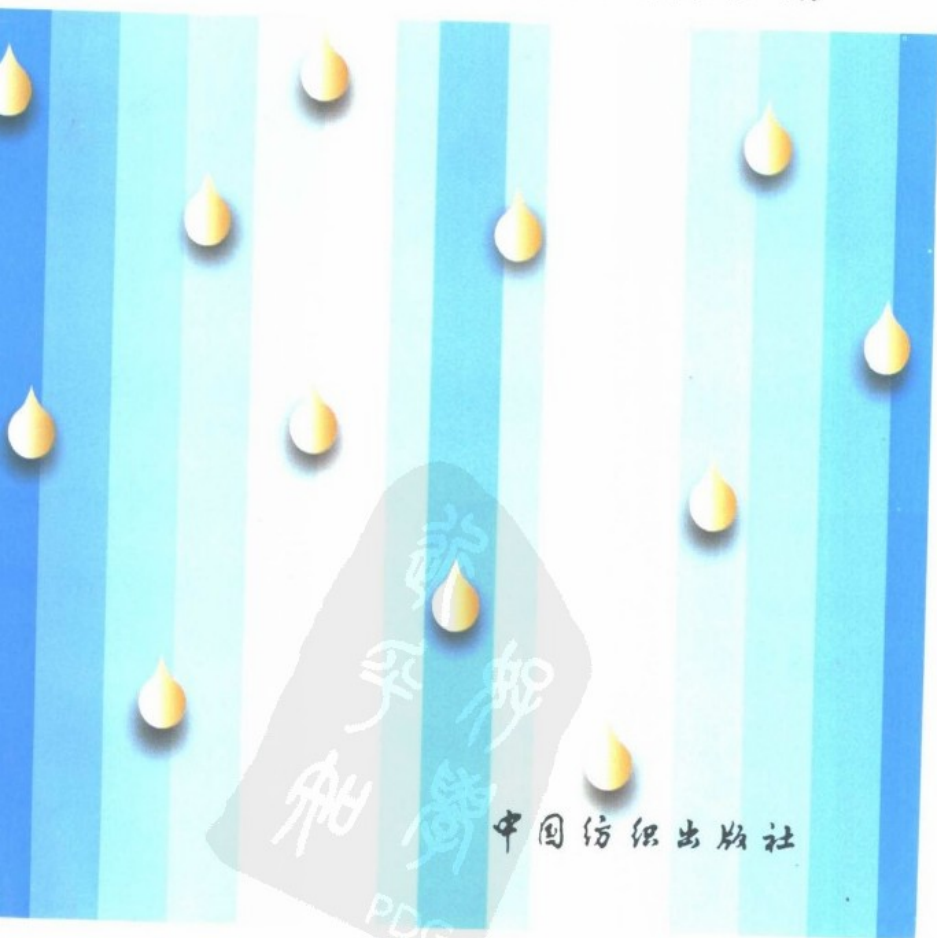


纺织品有机硅 及 有机氟整理

罗巨涛 姜维利 编



纺织品有机**硅**及 有机**氟**整理

罗巨涛 姜维利 编

中国纺织出版社

内 容 提 要

本书系统地阐述了硅、氟类染整助剂的合成制造方法及其对纺织品的作用机理;分析对比了硅、氟类表面活性剂的表面性能;说明了硅、氟类表面活性剂结构与加工织物性能的内在关系;指出了纺织品后整理工艺选择的原则和方法;并介绍了部分实用的硅、氟类染整助剂的性能及应用实例和纺织品整理后有关性能的测试方法。

本书可供纺织染整、化工助剂行业工程技术人员和大专院校师生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

纺织品有机硅及有机氟整理/罗巨涛,姜维利编. —北京:中国纺织出版社, 1999.

ISBN 7-5064-1533-X/TS · 1263

I. 纺… II. ①罗… ②姜… III. ①有机硅化合物-印染助剂-应用 ②有机氟化合物-印染助剂-应用 N. TS190.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 26724 号

责任编辑:李东宁 责任校对:俞坚沁
责任设计:何 建 责任印制:刘 强

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号

邮政编码:100027 电话:010-64168226

中国纺织出版社印刷厂印刷 各地新华书店经销

1999 年 1 月第一版第一次印刷

开本:787×1092 1/32 印张:5.875

字数:130 千字 印数:1-4000 定价:12.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

前言

印染行业是纺织品深加工、精加工和提高附加值的关键行业,是纺织工业发展和技术水平的综合体现。而染整助剂对提高纺织印染加工的效率 and 纺织品质量、改善和增加纺织品的性能起着十分重要的作用。

印染用精细化工产品发展很快,在纺织品后整理助剂中,硅、氟类染整助剂无疑起着举足轻重的作用。然而,至今未见全面系统地介绍硅、氟类染整助剂及应用的书籍。为加快染整工业的发展,提高染整助剂的应用水平,我们根据国内外资料和研究、应用经验,在杭州传化化学制品有限公司的大力支持下编写了本书。

硅、氟类染整助剂还在发展,其应用将更加广泛,有些问题还有待进一步研究、总结,加之编者水平有限,书中缺点和错误在所难免,希望广大读者给予批评指正。

编者

1998.8

目 录

第一章 概论	(1)
第一节 硅、氟类染整助剂的发展史	(1)
第二节 硅、氟类聚合物的分类及应用	(5)
参考文献	(6)
第二章 基本理论	(7)
第一节 润湿	(7)
一、沾湿	(7)
二、浸湿	(8)
三、铺展	(8)
第二节 接触角	(10)
第三节 临界表面张力	(12)
第四节 织物的拒水拒油性	(17)
第五节 织物的抗污和易去污	(22)
一、织物的沾污	(23)
二、织物的抗污和易去污	(27)
第六节 柔软作用机理	(31)
参考文献	(33)
第三章 含硅、氟助剂的合成	(35)
第一节 硅类染整助剂的合成	(35)
一、甲基硅油	(36)

二、甲基含氢硅油·····	(37)
三、乙基含氢硅油·····	(39)
四、烷氧基封头的甲基硅油·····	(39)
五、羟基硅油·····	(40)
六、氨基硅油·····	(41)
七、羧酸基改性硅油·····	(44)
八、聚醚改性硅油·····	(44)
九、环氧改性硅油·····	(47)
十、环氧—聚醚改性硅油·····	(48)
十一、氟硅油·····	(50)
十二、硅橡胶弹性体·····	(50)
第二节 含氟类助剂的合成·····	(52)
一、氟原料·····	(52)
二、氟烯烃·····	(53)
三、含氟表面活性剂的合成·····	(54)
四、含氟防水防油剂·····	(59)
参考文献·····	(61)

第四章 有机硅聚合物的表面性能····· (63)

第一节 硅的电子构型及特性····· (63)

一、碳与硅的差异····· (63)

二、常见硅键类型及特性····· (65)

第二节 聚硅氧烷的性质····· (68)

一、粘度特性····· (68)

二、界面张力····· (69)

三、疏水性····· (70)

第三节 硅化合物的结构与性能····· (71)

参考文献	(79)
第五章 有机氟类助剂的表面性质	(80)
第一节 氟的分子轨道及特性	(80)
第二节 有机氟化合物的结构与性能	(82)
一、氟和碳氢结构表面性能差异	(82)
二、含氟类聚合物的主链对其性能的影响	(86)
三、含氟类聚合物的侧链对其性能的影响	(90)
四、氟聚合物共聚组分对其性能的影响	(94)
五、聚合物结晶度对其性能的影响	(102)
第三节 氟碳表面活性剂和其他表面 活性剂混合后的表面性能	(103)
参考文献	(106)
第六章 硅、氟染整助剂后整理工艺的选择	(109)
第一节 不同纤维结构的影响	(109)
一、纤维的电荷性	(109)
二、纤维特性与硅、氟助剂加工	(113)
第二节 加工条件的影响	(117)
一、工艺流程的影响	(117)
二、pH 值的影响	(119)
三、温度和时间对整理效果的影响	(121)
第三节 各种添加剂的影响	(126)
一、织物含杂的影响	(126)
二、交联剂的影响	(126)
三、有机硅、氟聚合物间或与其他类助剂 混合对性能的影响	(129)

参考文献	(131)
第七章 硅、氟类助剂应用实例	(132)
第一节 改善纺织品手感的加工实例	(132)
一、织物手感特征	(132)
二、改善手感的加工实例	(133)
第二节 拒水拒油加工实例	(143)
第三节 易去污加工实例	(150)
第四节 其他加工实例	(152)
参考文献	(154)
第八章 纺织品整理的有关性能测试	(155)
第一节 柔软效果的测试	(155)
一、硬挺度	(156)
二、悬垂投影求积法测织物悬垂性	(157)
三、悬环法	(157)
四、折皱回复性	(157)
五、织物风格试验	(158)
第二节 防水拒水性能的测试	(165)
一、表面抗湿性测定	(165)
二、抗渗水性测定(静水压试验法)	(165)
三、淋雨试验	(166)
四、冲击渗透试验	(167)
五、吸水性试验	(167)
六、吊水法试验	(168)
第三节 拒油性测定	(169)
第四节 拒污和易去污的测定	(171)

一、沾污试验	(171)
二、抗湿沾污试验	(172)
第五节 静电性能测试	(173)
参考文献	(176)

第一章 概 论

第一节 硅、氟类染整助剂的发展史

印染助剂品种繁多,即使仅为纺织品后整理助剂,其品种也不下几千种。然而作为硅、氟类助剂,由于其独特的表面性能和优异的消泡、柔软、抗静电、拒水、拒油、防污和易去污等性能,越来越受到印染工作者的重视。因此,随着有机硅和有机氟工业的发展,硅、氟类助剂的品种也日益增加,应用也更为广泛。

有机硅化学的历史只有一百多年。早在 1863 年法国学者 C. Friedel 和 J. M. Crafts^[1]通过四氯化硅和二乙基锌在封管中加热至 160℃,合成了第一个含 Si—C 键的有机化合物——四乙基硅烷,然后由 A. Polis^[2]用 Wurtz 反应于 1885 年合成了四苯基硅烷、四甲苯基硅烷和四苄基硅烷。19 世纪 90 年代以后,有机硅化学的研究有了很大的进展,特别是 F. S. Kipping 利用 Grignard 反应合成了有机硅化合物,大大丰富了有机硅化合物,对有机硅化学的发展起了极大的促进作用,为其发展奠定了坚实的基础^[3]。

20 世纪 30 年代, J. F. Hyde、W. J. Patnode 和 E. G. Rochow 等开发了有机硅聚合物的工业应用, 而安德里阿诺夫^[4]利用烷基取代的烷氧基硅烷分解反应制成了有机硅聚合物, 从而使有机硅化学进入了实用阶段。

40 年代, E. G. Rochow 奠定了有机硅化合物大规模工业生产的基础^[5]。与工业生产同时, 许多学者对有机硅的基础和应用化学进行了深入的研究, 发现了许多反应, 建立了完整的工业化技术。通过对有机硅化合物合成、结构和性能及应用的研究, 大大加快了有机硅的发展, 并且将有机硅化合物向更广泛的领域伸展。

有机氟化学的历史较有机硅还要短。最简单的有机氟产物氟烯烃, 产生于 19 世纪末期, 氟烯烃化学的创始工作是由 Swarts 完成的^[6~8], 早期氟化学家制备氟烯烃母体的氟烷的反应是由他提出的^[9~11]。第一个工业化的重要氟烯烃是三氟氯乙烯, 而四氟乙烯是目前应用最广泛的氟碳聚合物单体。四氟乙烯易发生聚合作用, 这一偶然发现导致了氟碳聚合物化学的开始^[12,13]。但那时氟碳化合物合成和聚合工艺水平较低。自 1960 年以后, 发现了新的合成和聚合方法, 改变了上述状况, 因而氟碳化合物发展很快, 特别是大量的基础研究, 促使了氟碳化合物的进一步应用。

虽然纺织品的柔软、拒水、拒油、防污及易去污等后整理历史悠久, 但硅、氟类化合物在纺织印染工业中的应用历史很短。我国早在 4 世纪就有织物的拒水整理工艺。到 19 世纪, 出现了铝皂和石蜡乳液作拒水剂的织物整理两浴工艺。由于两浴法的缺陷, 后来把氨基树脂加入到乳液中, 提高了耐久性, 并形成一浴工艺。20 世纪 30 年代出现了具有反应性官能团的长碳链拒水剂, 如著名的 Velan PF, 整理后的纺织品可

获得耐久性的拒水效果。19 世纪 50 年代,改进了的拒水剂相继问世,如 Phobotex FT、FTS 等,但这些拒水剂结构均为脂肪烃。

有机硅拒水剂最初出现在 1947~1948 年,但当时实用性较差。最早由美国道康宁公司用含氢有机硅聚合物作织物拒水剂的主要成分,用于织物拒水整理,但由于聚甲基含氢硅烷,整理后织物手感发硬,故而以后又将有机硅弹性体配合使用。但这种处理耐久性不够,所以在纤维素纤维上应用时,一般需加交联剂。1959 年 Hyde 发明了乳液聚合生产羟基硅油乳液,Weyenbery 于 1969 年给出了生产报告,1972 年 Rooks 将其应用于工业中,至 1976 年推出了商品 DC-1111。

80 年代以来,美国、日本、德国、荷兰等国家不断报道用含氢有机硅油或改性有机硅油作拒水剂,或作兼有防水、防静电、防污染及柔软抗皱的多功能整理剂。尤其是以氨基改性硅油及氨基改性氟代硅油作织物整理剂,赋予织物高度耐久的防水性。而羊毛经硅油处理后,除具有抗静电和防水性能外,还能使污染性降低 1.5~2.5 倍,表面绒毛丰满度增加。而亲水性有机硅的出现,又赋予织物柔软、滑爽、抗污、抗静电等性能,且具耐洗性。

在纺织品拒水加工中,氟烷基化合物的实用化是在 20 世纪 50 年代,最早由美国杜邦公司进行氟聚合物织物拒水拒油整理的尝试^[14],而 3M 公司首先合成了含氟烷基丙烯酸酯共聚物,并用于织物拒水拒油整理,推出的商品为 Scotchgard^[15],而后杜邦的 Teflon、旭硝子的 Asdhigard、大金工业株式会社的 Unidyne 等相继问世。这些含氟拒水剂具有拒水、拒油性,而且不损害纤维原有的风格,因此得到了迅速普及推广,成为当今拒水剂的主流。

由于合成等原因,有机氟聚合物价格较高,因而人们对有机氟聚合物与其他防水剂拼用进行了很多研究,著名的 Quarpel 整理即为有机氟聚合物与脂肪酸酰胺类拒水剂等拼混,其拒水效果良好。

有机氟聚合物的低表面张力,提高了聚合物的防污能力,但其去污能力随之降低。为使织物既能拒污、拒油,又能易去污,经研究又发展了嵌段共聚物,即有机氟分子中分别含有亲水性链段和全氟烷基链段,如 3M 的 Scotchgard FC—218、Asahiguard AG—780、Unidyne TG—991 等,这些产品的问世使防污和易去污成为可能。

有机硅作为柔软剂使用较用作防水剂的范围广且历史也略长。有机硅柔软剂的发展过程经历了三个阶段。第一阶段以二甲基硅油的乳液为代表,主要是由二甲基二氯硅烷水解缩合而成,称为二甲基聚硅氧烷(DMPS)。这类代表性的商品有 Silicone Softener 500、Avivan HS、SD、Perlit SE、国产柔软剂 C 等,其耐久性较差。第二阶段的产品是含氢硅油和羟基硅油乳液,此类产品有 DC—1111、Ultratex FSA 等。这类有机硅柔软剂用于织物后整理,能提高织物的抗皱性、柔软性和平滑性,且不会降低纤维强力,不影响色牢度。由于乳化剂不同,所以可制成阳离子型如 305、阴离子型如 DC—1111、非离子型如 SM8707 及复合离子型乳液如 SM7271。有机硅乳液以非离子型的柔软性最好,阳离子型次之。第三阶段产品为改性有机硅,近期已制成微乳液。主要品种有氨基改性有机硅如 DC—108, Parasilicone Softener OA—20、OA—25, 传化 Transfar SMB、SM—10、16、20、23,它们具有理想的柔软、蓬松、挺弹风格,耐久性优,大部分易泛黄,其中也有少部分属低黄变产品,如传化 Transfar SM—17。环氧和聚醚改性有机硅

如 Ucarsil EPS, DC—190, DIC Silicone 200、600, CGF, 传化 Transfar C—401、402 及氨基、羟基改性如 Transfar C—404、C—404A 等, 这类产品具有耐洗的柔、滑、挺弹风格和良好的透气性, 还具亲水和抗静电性。

第二节 硅、氟类聚合物的分类及应用

有机硅通常分为硅油、硅橡胶和硅树脂三类, 其在工业中的应用十分广泛, 在纺织印染工业中的应用仅是很少的一部分。

印染工业中应用最多的是硅油, 它还可作脱模剂、减震油、介电油、液压油、热传递油、扩散泵油、消泡剂、疏水剂、润滑剂、油漆添加剂、抛光剂、化妆品和日用生活品的添加剂、硅脂、絮凝剂、表面活性剂等。

根据有机硅产品性能的不同, 分别应用于各个不同的领域^[16], 如: 硅油应用于化学工业、建筑业、食品加工业、医药、电子电气、金属制品、采矿冶金、造纸、纺织印染、宇航、飞机、汽车、铁路及其他科研领域; 硅橡胶适用于化学工业、石油、建筑、电子电气、采矿冶金、纺织印染、宇航、飞机、汽车、海运、食品加工、医药医疗等; 而硅树脂主要作油漆、涂料、粘接剂和塑料, 同样, 这些产品也广泛用于上述各种行业。

氟聚合物的应用至今没有硅化合物那样广泛, 但其优异的性能, 使得应用前景不用怀疑。作为氟化合物主要可作制冷剂、气雾剂、发泡剂、清洗剂、蚀刻剂、织物防护剂、脱模剂、氟碳化合物油脂、表面活性剂、氟弹性体、氟硅橡胶等, 可适用于各种不同的工业领域。

参 考 文 献

- [1]C. Friedel et al. . Compt. rend. ,1863. 56,592
- [2]A. polis. Ber. Dtsch. Chem. . Ges. ,1885,18,1540
- [3]F. S. Kipping. proc. Chem. Soc. London,1904. 20,15
- [4]К. А. АНДРЯНОВ. АВТ. СВИД. СССР,1937. 55,899
- [5]E. G. Rochow. U. S. P. ,1941. 2,380,995
- [6]F. Swarts. Bull. Acad. Roy. Bel. ,1892. 24(3):473
- [7]F. Swarts. Bull. Acad. Roy. Bel. ,1897. 29(3):874
- [8]F. Swarts. Centralblat,1903. 1:3
- [9]T. Midgley et al. . Ind. Eng. Chem. ,1930. 22:542
- [10]H. S. Booth et al. . Ind. Eng. Chem. ,1932. 24:328
- [11]H. S. Booth et al. . J. Am. Chem. Soc. ,1933. 55:2231
- [12]P. J. Plunket. U. S. P. ,1941. 2,230,654
- [13]W. E. Hanford et al. . J. Am. Chem. Soc. ,1946. 68:2082
- [14]K. L. Berry. U. S. P. ,1950. 2,532,691
- [15]T. S. Reid. U. S. P. ,1951. 2,662,835;1952. 2,693,458
- [16]吴森纪. 有机硅及其应用. 北京:科学文献出版社,1990

第二章 基本理论

第一节 润 湿

织物的拒水拒油整理,是以织物表面的低润湿性为基础的,所以涉及织物拒水拒油的基本理论,必须先从织物的润湿出发。

织物的润湿是一个复杂的过程,且受织物的纤维结构、性能等多种因素影响。然而从润湿角度分析,其整个润湿过程可分为沾湿、浸湿及铺展。

一、沾湿

沾湿系指液体与固体接触,变液/气界面和固/气界面为固/液界面的过程,如图 2-1 所示。

当液—固相接触时,如果界面能总和减小,则发生自发的润湿现象。

$$-\Delta G = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} = W_a \quad (2-1)$$

式中: $-\Delta G$ —— 体系自由能降低值;

γ_{SG} —— 气/固界面自由能;

γ_{LG} —— 液体表面自由能;

γ_{SL} —— 固/液界面自由能；

W_a —— 粘附功。

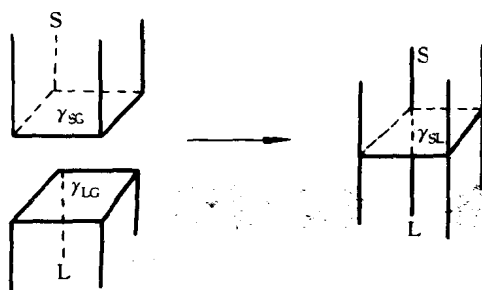


图 2-1 沾湿过程

S—固相 L—液相 G—气相

粘附功指将液/固接触自交界处拉开，而外界所需做的最小功，它代表了界面结合能力及两相分子间相互作用力的大小。显然，按热力学第二定律，在恒温、恒压的条件下， $W_a \geq 0$ 为自发过程。

二、浸湿

浸湿是指固体浸入液体中的过程。在该过程中，液体表面无变化，固/气界面变为固/液界面。该过程的自由能降低为：

$$-\Delta G = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} = W_i \quad (2-2)$$

式中： W_i ——浸润功。

浸润功即液体在固体表面上取代气体的能力。又称粘附张力，即在铺展作用中，对抗液体收缩表面的能力而产生铺展的能力。在恒温、恒压下， $W_i \geq 0$ 即为自发过程。

三、铺展

铺展指液滴在固体表面展开而铺平，其实质是以固/液界面代替固/气界面的同时，液体表面同时展开，如图 2-2 所示。