

季铵盐型表面活性剂在纺织工业中的应用*

余天石, 张旋, 陈艳, 邱华, 葛明桥

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要 纺织工业中的纺丝、纺纱、织布、染色、印花和后整理等各工序都离不开表面活性剂的应用, 其中季铵盐型阳离子表面活性剂在应用时能很好地提高织物的手感, 染色均匀并达到抗静电效果。介绍了季铵盐型阳离子表面活性剂在纺织加工生产中作为柔软剂、抗静电剂、固色剂和匀染剂的应用, 同时列举了一些新型季铵盐品种的制备及性能检测结果, 指出双子季铵盐型表面活性剂将成为今后纺织助剂应用的主要方向。

关键词 季铵盐 柔软剂 抗静电剂 纺织工业

中图分类号: TQ340;TS102 **文献标志码:** A

Applications of Quaternary Cationic Surfactants in Textile Industry

YU Tianshi, ZHANG Xuan, CHEN Yan, QIU Hua, GE Mingqiao

(Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract The surfactant is necessary in textile processes such as spinning, weaving, dyeing, printing, finishing and so on. The quaternary cationic surfactant is very good at improving fabric hand feeling, dyeing uniformity and anti-static effect. In this paper the using of the quaternary cationic surfactant as softening agent, antistatic agent, fixing agent and leveler agent in textile producing are introduced, and some preparations and test results of other species of the quaternary cationic surfactants are cited.

Key words quaternary cationic salt, softening agent, antistatic agent, textile industry

季铵盐型阳离子表面活性剂作为表面活性剂的一种, 在国际上使用广泛。该产品具有高效和低毒的特点, 对人体器官和皮肤无腐蚀、无刺激^[1], 而双子季铵盐又是季铵盐中一类新型的表面活性剂, 其分子结构中含有2个亲水基和2个疏水基, 亲水基由连接基团通过化学键连接, 这种特殊的结构(如图1, 其中R为疏水链、I为亲水头基、Y为连接基团)使其具有更好的性能^[2], 如高表面活性、低Krafft点和良好的水溶性, 在降低水的表面张力方面表现出更高的效率与能力。在纺织工业中, 这类阳离子表面活性剂主要是作为柔软剂、抗静电剂、固色剂、匀染剂而被广泛应用^[3]。



图1 Gemini表面活性剂结构示意图

Fig.1 Sketh map of Gemini surfactants structure

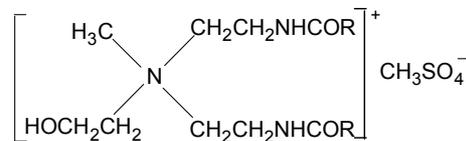
1 柔软剂

纺织工业中常用柔软剂的类型有叔胺盐类和季铵盐类, 其中叔胺盐类只在酸性介质中呈阳离子性, 而季铵盐类在任何介质内均呈阳离子性, 是应用最广的一类柔软剂^[4]。双十八烷基二甲基季铵盐是柔软性能突出的织物柔软剂, 用量仅0.1%~0.2%就能获得理想的效果, 同时还具有再润湿和抗静电作用, 但存在毒性较大、生物降解困难、不易配制高浓度产品等问题^[5]。双氢化牛油基二甲基氯化铵

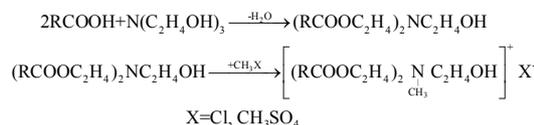
(DHTDMAC)作为柔软剂, 虽有优良的柔软效果, 但存在抗静电性差, 生物降解性差, 易在污水处理中被污泥吸收而污染农田^[6]。20世纪90年代初已在德国、荷兰等国家停止使用, 所以现在人们都致力于寻找绿色的环保性柔软剂来代替现在常用的产品。

1.1 含酯基的季铵盐

用谷氨酸或天冬氨酸与C12~C14脂肪醇经酯化、叔胺化和季铵化而得到双酯基季铵盐(结构如下), 它对各种织物的柔软效果等同于双十八烷基二甲基季铵盐, 而且具有优良的吸水性、抗静电性能及良好的生物降解性, 几乎不存在污染问题^[7]。



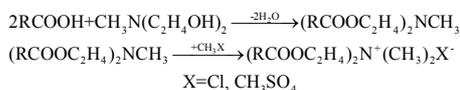
2个长链烷基都含有酯基的季铵盐^[8,9], 双烷酰氧乙基羟乙基甲基季铵盐, 其合成路线如下:



2个长链烷基都含有酯基双甲基季铵盐^[9]和双烷酰氧乙基双甲基季铵盐, 可以采用以下方式合成:

*江南大学预研基金资助项目(2006lpy017)

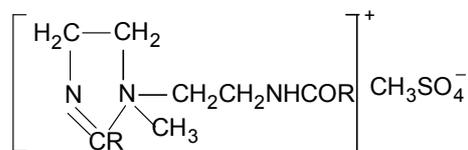
余天石: 男, 1977年生, 副教授, 博士, 主要研究领域为新型纤维材料开发与纤维资源回收 E-mail: yutsh@126.com



考虑到表面活性剂的降解性,欧洲所用柔软剂的主要成分双长链季铵盐(DTMAC)大量被双长链酯季铵盐(EQ)代替^[10]。一般在EQ中,酯键和氮原子之间有2个碳,酯键断裂产生脂肪酸和具有更大水溶性的季铵二醇或三醇,这些降解产物低毒并能很快以其他途径代谢。这类表面活性剂被称之为“可裂解的表面活性剂”,是真正意义上的超软表面活性剂^[11]。

1.2 咪唑啉型季铵盐

酰胺乙基咪唑啉季铵盐是一种新型的柔软剂,它在赋予织物很好柔软性的同时还具有毒性小、易降解的优点,可以替代常用的双氢化牛脂二甲基氯化铵(DHTDMAC)表面活性剂,其结构如下:



华南理工大学以硫酸二甲酯作为甲基化试剂,在咪唑啉环的叔氮原子上引入甲基,合成得到季铵盐型阳离子咪唑啉表面活性剂^[12],对其进行了多项表面活性测定,研究表明它是水包油型表面活性剂,在硬水中的稳定性评价良好,而且发泡力与平平加O($n=15$)相当,具有良好的性能。

1.3 含酰胺基季铵盐

表面活性剂在水中的分散性好,这是作为柔软剂应用性能的重要标志,其中含酰胺基的季铵盐在常温水中搅拌分散性很好,应用方便。含酰胺基的阳离子型柔软剂正在发展中,它可以赋予织物柔软性,使织物手感丰满、厚实、回弹性能好^[13]。

目前常用的含酰胺基的季铵盐有 Sapamine CH(亚乙基油酰胺乙二胺盐酸盐)、TR(亚甲基硬脂酰胺缩脲)和HRQ(亚甲基硬脂酰胺脲),二酰胺基乙氧基化季铵盐因其具有对皮肤非常温和的特性而成为成功的商业产品,而聚酰胺季铵盐和酰胺基多胺季铵盐是聚丙烯纤维柔软剂不可缺少的成分^[14]。

国内有人利用酰胺中间体与溴代烷烃反应,合成出了一类新型的含酰胺基双季铵盐阳离子表面活性剂——二溴双(N-十二(或十四、十六)烷基二甲基叔胺基)乙二酰胺,检测得出其表面性能优于同碳数疏水链表面活性剂^[15]。

2 抗静电剂

季铵盐型阳离子表面活性剂主要用作纺织加工中的抗静电剂,原因是它具有良好的柔软平滑性及纤维吸附性,缺点是能使染料变色,不耐水洗,耐晒牢度变低且不能与阴离子染料混用^[16]。现在常用的季铵盐型抗静电剂主要有下列几类。

2.1 二烷基二甲基季铵盐型

此类季铵盐抗静电剂是目前使用量最大的表面活性剂,

但是它的生物降解性能差,易污染农田,而且其结构中有2个疏水链,处理后的纤维表面疏水性强,使纤维的吸湿性降低,穿着不舒服^[17]。

2.2 咪唑啉型和酯铵型

咪唑啉型和酯铵型表面活性剂的分子结构中不仅含有长链的疏水基和亲水基,还含有易被微生物分解的酯键和酰胺键,是一类降解性能很好的表面活性剂。其主要应用品种有酰胺乙基烷基咪唑啉季铵盐、羟乙基烷基季铵盐、烷基咪唑啉脂肪酸酯及其季铵盐和三乙醇胺脂肪酸酯铵盐等^[18]。

2.3 新型的季铵盐抗静电剂

南京工业大学采用不同碳原子数的烷基叔胺与二溴乙醚通过季铵化反应合成了双季铵盐二溴化N,N-二(长链烷基二甲基)-3-氧杂-1,5-戊二胺双子表面活性剂,将其作为抗静电剂,并对涤纶织物与涤棉混纺的织物进行抗静电整理。实验表明,当这种双季铵盐的质量浓度分别为0.5g/L和1.5g/L时对涤纶与涤棉的混纺织物抗静电性最好^[19]。

苏州大学采用甲醛、二甲胺、丙烯酰胺为原料合成甲基化的丙烯酰胺,再与硫酸二甲酯反应,最后聚合反应生成聚丙烯酰胺季铵盐。研究证明:涤纶织物经此高聚物溶液整理后有较好的抗静电性和一定的耐水洗性^[20]。

美国 Witoo 公司生产了一种牌号为 Markstat-AL-26 的季铵盐类抗静电剂,研究证明,它具有很好的抗静电性能且对聚氯乙烯(PVC)的热稳定性无损害。

3 固色剂

在纺织后整理工序中,用染料对织物进行染色,由于染色过程中部分染料水解、部分染料以共价键结合后又断裂,影响了色牢度,尤其是中、深色产品,所以都有求助于固色剂。固色剂就是一种能改善和提高染色织物各项色牢度的助剂,是使染料能与纤维更有效固着的一类化合物^[21]。

目前常用的固色剂是季铵盐型表面活性剂,在固色剂分子中引入季铵盐基团可增加其阳离子性,提高染色牢度,而且阳离子型能提高水溶性染料在纤维上的染色牢度,即利用阳离子基团与阴离子型染料结构中的阴离子基团以离子键结合,使染料与固色剂形成不溶性的色淀在纤维上沉着,降低其水溶性而提高染物的皂洗和白布沾色牢度,阳离子性越强,其皂洗、固色牢度越好。

固色剂作为纺织印染行业不可缺少的重要助剂之一,其品种繁多,但国内应用最普遍、用量最大的还是固色剂Y。Y是由双氰胺与甲醛缩合而成的,具有价格低廉、固色效果较好的特点,但其存在游离甲醛。为了解决游离甲醛的问题,天津工业大学用丙烯酰胺与丙烯酸甲酯以及2,3-环氧丙基三甲氯化铵合成了一种带有不同电荷密度的阳离子固色剂GY,与传统的固色剂Y相比,它可以达到固色剂Y的固色效果,是可以代替固色剂Y的一种新型无甲醛阳离子固色剂^[22]。

苏州大学以环氧氯丙烷为原料,与二乙烯三胺反应制得聚合物,然后用3-氯-2-羟丙基氯化铵进行季铵化处理,制得了具有阳离子性的季铵盐型固色剂。用这种固色剂对织物

进行固色处理,固色效果好且不会造成织物色光变化,对织物干、湿摩擦牢度,耐洗牢度等的提升性能甚至超越了市售的固色剂 CD 和 NFC^[23]。

4 匀染剂

匀染剂就是在染色过程中能增强移染或延缓染色速度而获得均匀染色效果的助剂。各类染料用于纤维染色时往往会产生染色不均的现象,造成色花。解决染色不均最常用的方法是染色加工时添加匀染剂^[24]。国外已经研究出了环保型匀染剂 Palegal SFD,它在低温起阻染作用,进入高温阶段具有促染作用,对各种染料的拼色有同步效应,是良好的匀染剂。还有 Levegal PK、Polydyol HZV-5 等^[25]。国内常用的匀染剂主要有匀染剂 DC,又称匀染剂 1827,是十八烷基二甲基苄基氯化铵,外观为淡黄色粘稠膏状物,可溶于水,不耐碱,不但对阳离子染料染色具有良好的匀染性,还赋予腈纶良好的柔软性和抗静电性,亦有杀菌的作用。匀染剂 TAN 为十二烷基二甲基苄基氯化铵,这个季铵盐外观为微黄色至浅黄色透明液体, pH 值为 7,不耐酸。

但在实际应用中这些品种还是不尽如人意,为了达到人们应用的要求,已把开发一种高性能的优质季铵盐型阳离子染料匀染剂作为印染助剂开发的主要课题之一。西安工程科技学院合成了十二烷基二甲基羟乙基氯化铵(LHAC)和十二烷基二甲基乙基溴化铵(LAAB)2 种季铵盐型表面活性剂,同时还将 2 种季铵盐进行了复配^[26],实验证明,这种匀染剂能克服常用 TAN 上染速慢的问题,而且匀染效果较好,复配的匀染剂在阳离子染料染腈纶纤维的过程中起到了很好的匀染作用,且不会受到温度变化的影响^[27]。

5 结语

人们对纺织品的要求越来越高,季铵盐表面活性剂依靠其高表面活性和好的水溶性优点,越来越成为纺织助剂的首选。以季铵盐表面活性剂为代表的纺织助剂正日益成为热点,但目前季铵盐表面活性剂种类少,易生物降解的性能还有待提高,未来仍需进一步研究开发表面活性更好、更廉价的新型季铵盐表面活性剂,并把双季铵盐表面活性剂的应用作为重点的研究方向。

参考文献

- 1 韦星船,郑成,邓翠仪,等. 双子季铵型表面活性剂合成工艺与性能表征[J]. 广州化工, 2007, 35(6):1
- 2 李宗石,徐明新. 表面活性剂的合成与工艺[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1993:34.
- 3 徐世美,张淑芬,杨锦宗. 表面活性剂在纺织染整中的应用[J]. 日用化学品科学, 2002, 25(6):18
- 4 达泰纳. 表面活性剂在纺织染加工中的应用[M]. 北京:纺织工业出版社, 1988:78
- 5 崔淑玲,赵立环. 季铵盐在纺织品加工中的应用[J]. 印

- 6 染助剂, 2006, 23(3):7
- 6 张昌辉,谢瑜,徐旋. 表面活性剂在纺织工业中的应用与发展[J]. 日用化学品科学, 2008, 31(1):19
- 7 Puchta R, Krings P, Sandkuhler P. A new generation of softeners[J]. Tenside, 1993, 30(3):186
- 8 Ruback Wulf, Schut Jan. Process for preparing fatty acid diesters of trialkanolamines:EP, 295385[P]. 1998 -12 -21
- 9 Koto Toru, Ohtawa Yasuki, Kaneko Yohei. Biodegradable softener compositions:WO, 9964661[P]. 1999 -12 -16
- 10 李战雄,王昌尧,陆同庆,等. 一种阳离子型无醛固色剂的制备与应用[J]. 印染助剂, 2007, 24(12):10
- 11 Rolf Puchta, Henkel Kga. Cationic surfactants in laundry detergents and laundry aftertreatment aids[J]. JAOCS, 1984, 61(2):368
- 12 钟振声,杨兆禧,匡科. 阳离子咪唑啉表面活性剂的合成[J]. 精细化工, 2000, 17(12):690
- 13 张治国,尹红,陈志荣. 织物用柔软剂研究进展[J]. 纺织学报, 2005, 26(5):128
- 14 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
- 15 吴赞敏,吕彤,范明辉,等. 新型阳离子固色 GY 之研究[J]. 针织工业, 2001,(3):82
- 16 徐燕莉. 表面活性剂的功能[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:118
- 17 刘杰,孟庆霞,郝波. 抗静电剂及其在纺织染整加工中的应用[J]. 2000, 27(3):23
- 18 赵荣国. 咪唑啉及双酰胺类阳离子织物调理剂合成及应用性能研究[D]. 北京:北京服装学院, 1992
- 19 郭祥峰,贾丽华. 阳离子表面活性剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2002: 162
- 20 苟小莉,王焯军,刘祥萱. 含酰胺基双子表面活性剂的合成与性能[J]. 日用化学品科学, 2007, 30 (1): 13
- 21 李战雄,王昌尧,陆同庆,等. 一种阳离子型无醛固色剂的制备与应用[J]. 印染助剂, 2007, 24(12):10
- 22 Sturm R N. Biodegradation of nonionic surfactant: Screening test for predicting rate and ultimate biodegradation[J]. J Am Oil Chem Soc, 1973, 50:159
- 23 龚丽芳,倪人捷,黄煜,等. 双季铵盐表面活性剂对涤纶织物的抗静电性能[J]. 纺织学报, 2008, 29(5):72
- 24 良友. 大力开发环保型匀染剂[J]. 精细化工原料及中间体, 2007, (8):20
- 25 徐秀雯. 高分子型抗静电剂的制备和应用研究[J]. 印染助剂, 2003, 20(5):7
- 26 王春梅,尹宇. 阳离子染料匀染剂的合成与应用研究 1 [J]. 染料与染色, 2006, 43(2):42
- 27 王春梅,尹宇. 阳离子染料匀染剂的合成与应用研究 2 [J]. 染料与染色, 2006, 43(3):42