

# ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS SUAVIZANTES TEXTILES DE ORGANOSILOXANO(SILICONA)

F.J. Carrión\* y M. Serra\*\*

## 0.1. Resumen

*En este trabajo se describe la evolución de las estructuras químicas de los compuestos de organopolisiloxanos utilizados para proporcionar suavidad a los artículos textiles así como su influencia en el aumento de sus propiedades. Se recalca que en la actualidad se dispone de unos agentes suavizantes, principalmente del tipo de aminosiliconas, que proporcionan un tacto muy suave a los artículos de algodón y sus mezclas, así como de otros beneficios en sus propiedades mecánicas. También se menciona que la eliminación de las siliconas de las aguas residuales se efectúa por deposición en los fangos de las depuradoras.*

**Palabras clave:** Organopolisiloxano, suavidad, artículos textiles, propiedades mecánicas, estructura química, aguas residuales.

## 0.2. Summary. STRUCTURE AND PROPERTIES OF ORGANOSILOXANE(SILICONE) TEXTILE SOFTENERS

*This paper describes the evolution of the chemical structures of the organopolysiloxane compounds used to impart softness to textiles and their influence to better their properties. It is emphasized the existence today of softening agents, mainly of the aminosilicone type which provide a softer handle to cotton materials and their mechanical properties. Mention is also made to the elimination of silicones from wastewater by sludge deposition in the water treatment plants.*

**Key words:** Organopolysiloxane, softness, textiles materials, mechanical properties, chemical structure, wastewater.

## 0.3. Résumé: STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES ADOUCISSANTS TEXTILES À BASE D'ORGANOSILOXANE(SILICONE)

*Ce travail s'attache à décrire l'évolution des structures chimiques des composés d'organopolysiloxanes utilisés pour adoucir les articles textiles ainsi que leur influence sur l'augmentation des propriétés. On dispose actuellement d'agents adoucissants, à base principalement d'aminosilicones, qui donnent un toucher très doux articles en coton et aux mélanges, et apportent d'autres avantages du point de vue des propriétés mécaniques. L'étude aborde aussi l'élimination des silicones dans les eaux résiduaires, par dépôt dans les boues des stations d'épuration.*

**Mots clés:** Organopolysiloxane, suavité, articles textiles, propriétés mécaniques, structure chimique, eaux résiduaires.

## 1. INTRODUCCIÓN

A determinados materiales es preciso añadir productos llamados suavizantes, que les confieren propiedades añadidas y deseadas por los usuarios, de entre las que destaca la mejora del sentido del tacto, consiguiéndose artículos más suaves y por tanto más agradables y con mejor lisura, flexibilidad, compresibilidad y recuperación elástica<sup>1,2</sup>.

Entre los materiales textiles cabe citar el algodón, que es una de las más importantes fibras textiles, con prominentes características de confort en sus artículos para vestimenta y con otras notables aplicaciones. Pero la existencia de efectos en los tejidos de algodón, tales como, su tendencia a arrugarse durante el uso y con los lavados sucesivos, su inherente rigidez, y el tacto duro que actualmente ocasiona su lavado con detergentes sintéticos, hace necesaria la utilización de los mencionados productos suavizantes.

En el acabado de tales artículos de algodón, y con el objeto de mejorar la recuperación del arrugado, se aplican resinas que producen una substancial pérdida de suavidad y de propiedades mecánicas en el tejido, debido a la disminución del alargamiento por los enlaces transversales entre sus cadenas moleculares en la zona amorfa de la fibra. Estos inconvenientes hacen necesaria la utilización de productos suavizantes, con el objeto que produzcan las mejoras deseadas según prestaciones inherentes a su estructura química.

\* Dr. Ing. Fco. Javier Carrión Fité. Profesor Titular de Universidad en el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (U.P.C.), Director del INTEXTER (U.P.C.), Jefe del Laboratorio de "Tensioactivos y Detergencia" del INTEXTER (U.P.C.), y Editor de este Boletín.

\*\* Miquel Serra Gasol. Profesor Titular de la EUETIB, Colaborador del Laboratorio de Tensioactivos y Detergencia del INTEXTER.

Los productos tensioactivos catiónicos o no iónicos constituyen un importante mercado de suavizantes para el lavado doméstico y también son utilizados en procesos industriales textiles, en húmedo, para mejorar el tacto del tejido y conseguir propiedades mecánicas tales como, la resistencia a la abrasión, a la rotura, al desgarrar, etc<sup>3)</sup>. La sorción de estos suavizantes por parte de las fibras textiles se realiza por diversos mecanismos, pero básicamente mediante atracciones eléctricas más o menos débiles, y por tanto, con poca durabilidad después del lavado. Otros suavizantes disponibles son los del tipo organosilicona (polidimetilsiloxano) que proporcionan mejores propiedades a los tejidos y se consiguen mejor durabilidad tras el lavado, y que son los que mostraremos en este trabajo<sup>4)</sup>.

La industria para la obtención de siliconas remonta su existencia a partir de 1943. Sin embargo, las siliconas no aparecieron en el mercado hasta 1950; inicialmente se utilizaron como productos para el acabado impermeable de artículos de poliéster-algodón y acetato de celulosa, con poca utilización como suavizantes textiles, incrementándose esta última por las exigencias de los consumidores. Estas demandas se basaron en diversos motivos, resumidos como: a) Introducción de detergentes sintéticos que dejaban a las fibras naturales totalmente exentas de impurezas naturales. b) La introducción de resinas de acabado para mejorar la estabilidad dimensional de artículos de celulosa y sus mezclas<sup>5)</sup>. c) El aumento del consumo de fibras sintéticas que precisaban mejorar su suavidad y d) Demanda del aumento del confort de las prendas por parte de los consumidores, etc.

Inicialmente los productos emulsionados de silicona presentaban problemas técnicos de aplicación, debido a sus elevadas viscosidades, pero a partir de 1962 cuando el desarrollo de la técnica de polimerización en emulsión fue aplicada a las siliconas, se consiguieron productos con viscosidades más bajas (por encima de 60.000 cS) y su utilización como suavizante se incrementó.<sup>6)</sup>

El siguiente cambio importante fue a principios de 1970 con la comercialización de la tecnología que permitía obtener organofuncional siliconas que presentaron un cambio importante en las cualidades de los suavizantes. Atendiendo a la demanda de los consumidores se consiguió una mejora de la suavidad de los artículos de lana con tratamientos inecogibles. Con ello apareció una nueva generación de suavizantes, llamados "supersuavizantes", todos ellos basados principalmente en emulsiones fluidas de aminosiliconas.<sup>7)</sup>

En la década de los ochenta se han introducido nuevos avances a la tecnología de preparación de emulsiones, llegando a obtener microemulsiones y a proponer productos con nuevos grupos funcionales.<sup>8)</sup>

## 2. ESTRUCTURAS QUÍMICAS Y PROPIEDADES DE LAS SILICONAS(PDMS)

### 2.1. Siliconas no reactivas

Las emulsiones de polidimetilsiloxano(PDMS) fueron los primeros polisiloxanos que se introdujeron en la industria textil como agentes de acabado.

La estructura química de la PDMS(silicona) no reactiva con el algodón se muestra en la Figura 1.

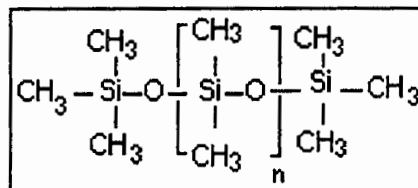


FIGURA 1: Estructura química del Polidimetilsiloxano(PDMS)

Este compuesto de PDMS posee una baja tensión superficial de 21 mNm<sup>-1</sup> con pequeños cambios con la temperatura. Asimismo se mantiene estable con la misma, el índice de refracción, densidad, constante dieléctrica y viscosidad. Es un producto inerte (estable a la oxidación) altamente compresible, con flexibilidad de rotación en su macromolécula con energías de enlace superiores al enlace C-C.<sup>4)</sup>

Los polímeros de polidimetilsiloxano imparten propiedades deseadas a los tejidos, debido a su cadena principal flexible, enlaces estables y fuerzas intermoleculares débiles. Sin embargo, el efecto de suavizado no es duradero al lavado repetido debido a la falta de reactividad de este tipo de polímero<sup>4)</sup>.

Estos polímeros confieren un tacto específico, suave y liso a la superficie del tejido y presentan una excelente solidez a la sublimación. Se aplican principalmente para el suavizado de artículos de algodón y sus mezclas, debido a que además del tacto característico confieren un aumento de las propiedades antiarrugas y un aumento de la resistencia a la abrasión y al desgarrar.

Poseen estos polímeros un tacto ligeramente aceitoso, que no ha sido totalmente aceptado en el campo del acabado de tejidos de lana, para los cuales se prefiere un tacto más natural del artículo.

### 2.2. Siliconas reactivas

#### 2.2.1. Polisiloxanos reactivos

Los primeros polisiloxanos reactivos fueron

diseñados añadiendo un hidrógeno o un grupo funcional de silanol a los extremos de la cadena o

en la cadena de polidimetilsiloxano, tal como puede apreciarse en la Fig.2 (silicona convencional)

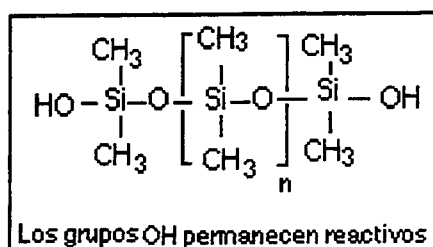
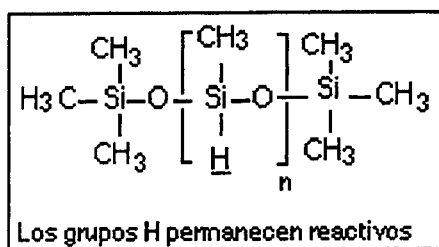


FIGURA 2: Silicona reactiva convencional

La funcionalidad del grupo hidrógeno en la estructura es para dar repelencia al agua, mientras que las mezclas con silanol resultan sistemas elastoméricos que proporcionan una buena estabilidad y recuperación elástica.

Los polímeros de silicona con el grupo hidrógeno funcional, pueden ser reticulados con catalizadores organometálicos en presencia de agua

produciendo una red de silicona (Fig 3) sobre el tejido con buena repelencia al agua y mayor durabilidad que las siliconas no reactivas vistas anteriormente<sup>7</sup>. Tal como se indica en la Figura 3 los grupos metilénicos de la silicona quedan orientados por encima del tejido recubriéndolo y efectuando el efecto de repelencia al agua.

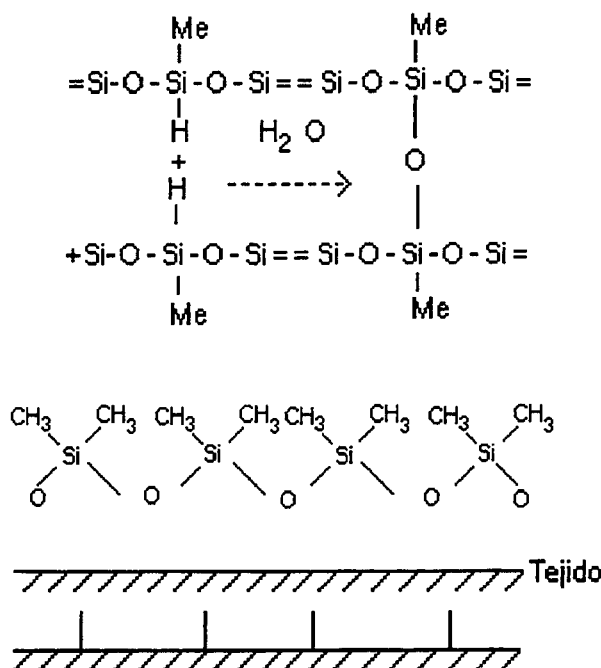


FIGURA 3: Reticulación del siloxano para producir el efecto de repelencia al agua del tejido

### 2.2.2. Acabados elastoméricos de silicona

Los elastómeros de silicona son polisiloxanos de elevado peso molecular con grupos reactivos funcionales terminales (-SiH ó -SiOH) que con catalizadores adecuados producen sus reticulaciones correspondientes para constituir una estructura en forma de red con grupos reactivos funcionales terminales de silanol (SiOH).

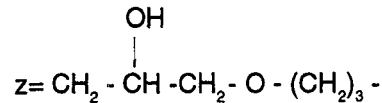
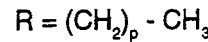
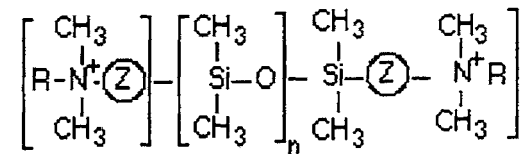
Al aplicarse los anteriores polímeros de elevado peso molecular sobre los tejidos de algodón, pueden reticularse con sus grupos hidroxilo terminales y formar una estructura elástica de acabado elastomérico<sup>9</sup> que tiene un comportamiento similar a la goma natural. Esta reticulación se efectúa normalmente a una temperatura de 150° a 170°, en presencia de catalizadores.

Las siliconas elastómericas una vez reticuladas en el tejido forman una película elástica y transparente, con un tacto suave y frío, con buena aptitud para su cosido. Como acabado del tejido de algodón le proporcionan a la formulación de acabado correspondiente un aumento de prestaciones, tales como un aumento de resistencia al arrugado, buena estabilidad dimensional con buena recuperación elástica y, aplicado al tejido de lana, le proporciona un mejor efecto de inencogibilidad.

### 2.2.3. Siliconas organofuncionales

Con la modificación de la estructura de la silicona (PDMS) mediante la sustitución de los grupos metilo terminales con varios elementos orgánicos, se consigue un amplio abanico de propiedades diferentes del polímero original.

Una de las más importantes siliconas dentro de este tipo organofuncional, para su aplicación textil, es la introducción del grupo amino (-NR<sub>2</sub>); pero también existen otras ofertas con otros grupos orgánicos para diferentes aplicaciones textiles, entre las que se encuentran las ceras de silicona, el polieter siloxano y el grupo de amonio cuaternario de siloxano, amida de siloxano, epoxy siloxano, etc. tal como se indican en la Fig. 4.



Cuaternario de silicona

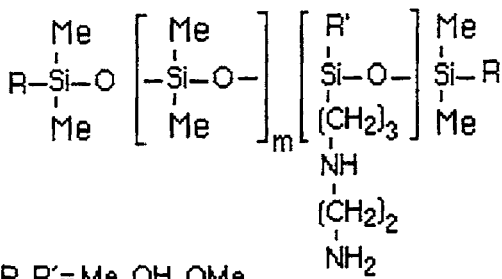
FIGURA 4: Oganosiloxanos de silicona(siloxano)

#### 2.2.3.1. Aminosiliconas

Dow Corning introdujo en Europa en 1978 las siliconas diamino funcionales para el acabado de tejidos.

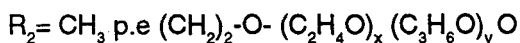
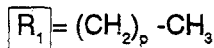
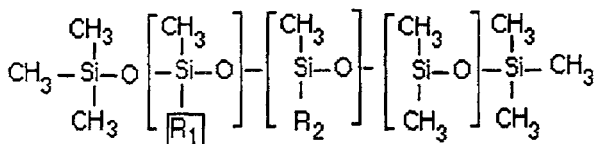
Estas siliconas aminofuncionales descritas por Rooks<sup>9)</sup> imparten mayor suavidad y lisura superficial a los tejidos de algodón que las siliconas anteriormente descritas en este trabajo. Debido a su naturaleza polar, que se convierte en catiónica en medio ácido -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, presenta la ventaja que se puede aplicar por agotamiento o fularado del tejido. El agotamiento obtenido depende de las condiciones de aplicación (pH, temperatura, relación de baño, concentración, etc.)

Los siloxanos aminofuncionales son agentes de suavizado muy efectivos debido a la interacción de los grupos amino con el sustrato textil. Esta interacción es debida a fuerzas de Van der Waals o a fuerzas electrostáticas, en sustratos tales como celulosa, lana y poliéster. Esta interacción puede ser aumentada en condiciones ácidas (pH 4-6) cuando el siloxano se hace mas catiónico, y puede ser atraído por el tejido con mas fuerza. La sustentividad de los aminosiloxanos puede mejorarse mediante la incorporación de grupos silanol reactivos al final de la cadena<sup>9)</sup>. Si se desea una mayor durabilidad sobre el tejido, este grupo silanol situado al final de la cadena puede ser reticulado con siloxanos hidrógeno funcionales.

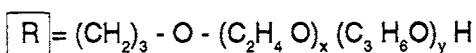
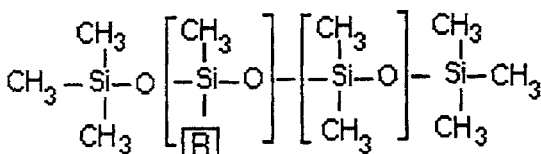


R, R' = Me, OH, OMe

Silicona aminoetilpropil



Cera de silicona



Poliéster-siloxano

#### 2.2.3.1.1. Amarilleamiento de tejidos por efecto de aminosiliconas

Una desventaja de las aminosiliconas, en concreto de la etilendiaminofuncional de siloxano, es la de causar el amarilleamiento de los tejidos blancos. Este amarilleamiento aumenta al incrementarse los grupos amino en el polímero y con el tiempo y la temperatura que se somete el tejido durante su secado. Este problema se ve incrementado al utilizar resinas de acabado inarrugable a los tejidos de algodón.

El amarilleamiento del tejido tratado con aminosiliconas se atribuye a la oxidación del radical

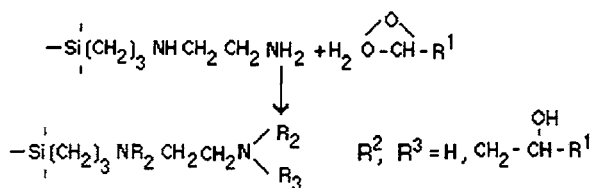
amino en presencia de aire, calor y cationes metálicos. En este proceso de oxidación se forman compuestos azo y azoxi que son los culpables del amarilleamiento, ya que estas estructuras son cromóforas.

En general, las aminas secundarias y terciarias dan un menor amarilleamiento del tejido y presentan menos hidrofobicidad que las aminosiliconas primarias; como ejemplos se pueden citar las aminas secundarias de hexilamina<sup>10</sup>) y las aminas terciarias de piperazina<sup>11</sup>). Sin embargo, estos productos imparten un tacto a los tejidos, después de su secado, que es menos aceptado que las aminosiliconas primarias<sup>6</sup>).

**2.2.3.1.2. Modificaciones de las amino siliconas**

**2.2.3.1.2.1. Modificación del grupo amina por epoxidación**

Un reacción de epoxidación típica para realizar en los grupos amina se indica en la Fig. 5

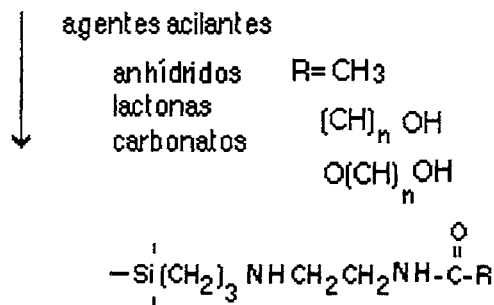


**FIGURA 5:** Epoxidación de un grupo aminoetilaminopropil

Tanto la amina primaria como la secundaria son usualmente epoxidadas indiscriminadamente resultando productos viscosos, que son difíciles de emulsionar. Se observaron pocas mejoras en los efectos de acabado, no siendo una buena alternativa para mejorar el efecto del suavizante de aminosilicona<sup>12</sup>).

**2.2.3.1.2.2. Modificación del grupo amina por acilación**

La acilación de la aminosilicona puede realizarse con anhídridos, lactonas y carbonatos. El anhídrido acético es el más económico (Fig 6).



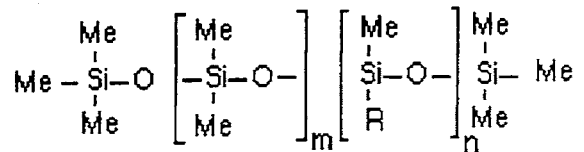
**FIGURA 6:** Acilación de los grupos de aminoetilaminopropil

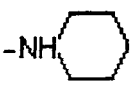

Los efectos conseguidos con la acilación dependen del grado de acilación obtenido, la mayor combinación de los efectos de acabado del tejido se consiguieron con un 30-70% de acilación de los nitrógenos presentes en el fluido de aminosilicona. Mayores grados de acilación empeoraron los efectos de tacto del tejido y no se acercaron a los obtenidos con la silicona sin grupos funcionales (PDMS).

Cabe indicar el efecto de la lactona de butilol silicona que mostró mayor blancura, mejor absorción de agua y mayor eliminación de suciedad del tejido que las aminosiliconas convencionales. En cuanto al efecto de suavidad, en general, no se observó que con las diferentes acilaciones de la aminosilicona no se mejora apreciablemente el efecto de suavidad del tejido<sup>12</sup>).

**2.2.3.1.2.3. Nuevas estructuras de silicona aminofuncional**

El grupo funcional primario de amina en la silicona puede convertirse en amina secundaria o terciaria con grupos alquilo entre 1 a 12 átomos de carbono y cíclicos de 5 átomos de C, tal como se indica en la Figura 7.



R	Abreviación	Estructura de la Amina
-NH <sub>2</sub>		Primaria
-NH -ME -NH - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> M <sub>2</sub> -NH - (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> M <sub>2</sub>	NH -Metil NH-Butil NH-Lauril	Secundaria
-NH 	NH-Cyclohexil	
-NET <sub>2</sub> 		Terciaria
-NH-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	NH-Etilenamina	Primaria y Secundaria

**FIGURA 7:** Siloxanos aminofuncionales<sup>12)</sup>

H.J.Lautenschlager y colab. compararon la aminosilicona con grupos amina primarios, secundarios y terciarios (Fig. 7) y observaron que al aumentar el grado de sustitución de la amina, en general, resultó una mayor blancura, absorción de

agua y extracción de la suciedad en los tejidos de algodón<sup>12)</sup>.

Todas las siliconas que constituyeron las aminas secundarias indicadas en la Figura 7 excepto la NH-butil silicona proporcionaron un tacto similar del tejido de algodón que la silicona convencional utilizada como referencia la NH-etilenamina.

#### 2.2.3.1.2.4. Microemulsiones de aminosiliconas

Los últimos avances en el campo de las siliconas han llevado a la aparición en el mercado de las microemulsiones de aminosilicona, que presentan un bajo tamaño del producto emulsionado, con lo que se llega a obtener un aspecto translúcido.

Las emulsiones de aminosilicona tienen un aspecto blanco lechoso cuando su tamaño de partícula oscila entre 200 y 300 nm. Son blancas azuladas si su tamaño oscila entre 100 y 200 nm. Las microemulsiones presentan tamaños de partícula inferiores a 100 nm y son líquidos transparentes.

La aplicación de las aminosiliconas en forma de microemulsiones presenta entre otras las ventajas siguientes:

- a) Un óptimo grado de penetración y repartición en el interior del tejido tratado.
- b) Un elevado efecto de suavidad interior, dando buenas propiedades de cayente y suavidad.
- c) Excelentes efectos de lisura superficial sin un tacto aceitoso.
- d) Elevada permanencia de los efectos conseguidos después de un lavado acuoso o de un lavado en seco, sin necesitar ningún tipo de polimerización especial. Es debido a que se consigue fácilmente una gran penetración en el tejido.
- e) Excelente aptitud del tejido para su cosido.

### 2.3. Las siliconas y el medio ambiente

El efecto de las siliconas sobre el medio ambiente ha sido estudiado extensamente en aguas frescas de río y de mar. En estos medios naturales se observó que no se causaron efectos adversos a concentraciones inferiores las de su solubilidad en agua. Existen datos de PDMS en la ECETOC (1994)<sup>13)</sup>.

Durante la manufactura textil la aplicación de estos productos de silicona en baños acuosos hacen que su incorporación al medio ambiente se realice con las aguas residuales correspondientes de los baños de suavizado. Los ensayos realizados a concentraciones superiores a las esperadas en los baños residuales han mostrado que no se producen efectos nocivos en el proceso de fangos activados, mostrándose beneficioso para el control de su espuma<sup>6)</sup>.

Se ha comprobado que las siliconas se unen a parte de las fibras del tejido al fango de las depuradoras de aguas residuales, por tanto en las aguas resultantes de la planta de tratamiento de las aguas residuales no son detectables. Hay que indicar que las siliconas son retenidas en los fangos, incluso con digestiones anaeróbicas.

Si los fangos de las plantas depuradoras son incinerados, la silicona se convierte en sílice amorfa, la cual no presenta ningún efecto sobre el medio ambiente cuando sus cenizas son devueltas al mismo.

Si las siliconas se introducen en el medio ambiente después de una reacción inicial abiótica catalizada, son degradadas biológicamente. Esto convierte a las siliconas en especies inorgánicas, de dióxido de carbono y agua.

### 3. AGRADECIMIENTO

Se agrade a la Subdirección General de Formación y Promoción del Conocimiento del Ministerio de Educación y Ciencia, el soporte financiero del Proyecto PB-95-0770, en el que este trabajo es previo a otros.

### 4. BIBLIOGRAFÍA

1. Marsh J.T. An Introduction to Textile Finishing. Chapman and Hall Ltd. (1966)
2. Mallison P, J. Soc. Dyer Colour 90,67(1974)
3. Carrión F.J. ,Boletín INTEXTAR 93,71-85(1988)
4. Bayer AG, Leverkusen, Th. Goldschmidt AG, Essen, Wacker-Chemie GmbH, Munich, Haus der Technik e. V. , Essen , ambos editores."Silicones: Chemistry and Technology, CRC Press Boca Raton(1991).
5. Holme I. Textile Horizons 7, 11,25(1987)
6. Cray S. y Budden G. Textile Month, 33-37(1996)
7. Isharami J.V. Ultratex-New Breed of Textile Finish Book AATCC Papers 144-153(1982)
8. Patente WO 95/24460 ,PCT/US95/02842
9. Rooks, R.J. Tex. Chem. Color 4,1,47(1972)
10. Ona I, Ozaki M, Dow Corning Patent EP0404027(1990)
11. Cray S.E., Mc Vie J. Yianni P.A., Dow Corning Patent EP0441530.
12. Lautenschlager H.J., J. Bind y K.F. Huhn, Textile Chemist and Colourists, 3,27-29(1995)
13. ECETOC, Linear polydimethylsiloxanes JACC Report No. 26.

Trabajo recibido en: 1997.12.03.

Aceptado en: 1997.12.31.