

氨基聚醚改性有机硅柔软剂的合成

何瑞文 (华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510641)

摘要: 近年来我国综合国力的不断增强, 工业的迅猛发展, 涌现出大量的工业企业。有机硅类柔软剂是目前市场上应用最广、效果最佳的柔软剂, 品种包括氨基改性有机硅柔软剂、聚醚改性有机硅柔软剂、环氧改性有机硅柔软剂以及两性改性有机硅柔软剂等。两性改性硅油是硅氧烷的长链上同时含有两个或两个以上的改性基团, 如氨基聚醚改性硅油, 它的结构中含有聚醚基和氨基两种基团, 可赋予整理织物优异的柔软性和良好的亲水性, 且减少因氨基导致的织物黄变问题。因此, 多官能团改性聚硅氧烷已成为发展趋势。本文就氨基聚醚改性有机硅柔软剂的合成展开探讨。

关键词: 柔软剂; 氨基聚醚改性硅油; 含氢硅油

有机硅柔软剂是一类绿色环保型的纺织整理剂, 以聚二甲基硅氧烷为主体, 由于其能够有效降低织物的表面张力, 提升织物的柔软平滑性, 现已广泛应用于纯棉、羊毛、腈纶、涤纶等各种天然或合成纤维的后整理中, 成为纺织整理领域应用最广、效果最好的一类柔软剂。

1 柔软剂简介及分类

柔软剂是一类可以吸附在纤维表面, 降低纤维的动态和静态摩擦系数, 减弱纤维与纤维之间以及纤维与人体之间的摩擦阻力的化学物质。它可以在纤维表面形成保护膜, 使纤维表面光滑, 改善织物的手感。

目前, 将柔软剂加到纺织材料中使其具有柔软性能而制备出的柔软纺织品已经引起人们的关注, 这种功能性纺织品不仅可以提高人们的服用舒适性而且还能赋予织物附加价值。柔软纺织品的市场化发展已久且种类愈来愈多, 性能不断提高, 功能不断优化。纺织品柔软整理的应用最早始于 20 世纪 50 年代, 随着纺织印染行业的与时俱进, 柔软剂产品的性能也逐渐从单一性向多样化转变。例如: 除了良好的柔软性和弹性外, 多功能柔软剂整理的织物还具有抗静电、去污、阻燃和防止起球功能。所以柔软剂的开发和研究为人们高品质的生活做出了保障。经过多年研究与开发, 如今各式各样的柔软剂已经被应用。根据化学结构, 柔软剂可分为三类: 分别是表面活性剂型、聚合物型和反应型。根据离子性, 可大致分为四种: 阳离子、阴离子、非离子和两性季铵盐型。

目前, 聚合物型的有机硅类柔软剂因其较低的表面张力和低毒性甚至无毒性被广泛应用。有机硅材料具有特殊的分子结构, 主链为 $-Si-O-Si-$, 无双键存在, 分子间作用力小, 高度灵活, 具有有机材料和无机材料的双重特性。低表面张力、耐高温、耐辐射、耐生物老化、无毒无害、对环境不会产生不利影响。在各种纺织助剂中, 柔软剂是最常用的, 其中, 有机硅柔软剂具有最优越的性能, 最突出的效果, 并且应用最为广泛, 已大量用于各个行业, 如: 化学、电气和电子、工业建筑、医疗保健和航空航天等。

2 改性有机硅柔软剂应用

改性硅油既可以保留二甲基硅油的耐高低温性、耐候性、脱模性、憎水性以及生理惰性等, 又赋予了新的特征, 包括对有机聚合物的兼容性、与有机官能团的反应性、对水及醇的溶解性、易乳化性、界面活性、可涂印性、防静电性、润滑性及吸附性等, 因而可在个人保护用品及织物整理 (柔软、回弹、亲水、防静电、憎水等) 方面获得应用。改性硅油赋予织物风格化、差别化及高附加值, 在织物整理剂中独树一帜。

3 试验部分

3.1 试剂与仪器

试剂 0.1% 聚甲基氢硅氧烷 (工业级, 中蓝晨光化工研究院), 聚醚 F-6 (工业级, 江苏省海安石油化工有限公司), N,N-二甲基丙烯酰胺 [DMAA, AR, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司], 氯铂酸 (AR, 沈阳市科达试剂厂), 异丙醇 (AR, 天津市天力化学试剂有限公司), 甲苯 (AR, 哈尔滨化工试剂厂), 无水乙醇 (AR, 天津市天力化学试剂有限公司), 正己烷 (AR, 杭州高晶精细化工有限公司), Tween-80 (化学级, 天津市瑞金特化学品有限公司), Span-80 (化学级, 哈尔滨化工化学试剂厂), 正丙醇 (AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 乙酸 (AR, 齐齐哈尔轻工学院试剂厂) 仪器 DZ-1BC 型真空干燥箱 (天津市泰斯特仪器有限公司), BS223S 型电子天平 (北京赛多利斯仪器系统有限公司), DF-II 型集热式磁力加热搅拌器 (江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司), 氮气减压器 (宁波市鄞州五乡飞宇仪表厂), RE52-86A 型旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂), SHZ-D 型循环水式真空泵 (巩义市英峪予华仪器厂), TDL-40B 型高速离心机 (上海安亭科学仪器厂), Spectrum100 型傅里叶红外变换光谱仪 (美国 PE 公司), HH-S-2 型电子恒温水浴锅、JJ-2100W 精密增力电动搅拌器 (江苏省金坛市医疗仪器厂)。

3.2 合成过程

首先将原料氨基硅油加入四口圆底烧瓶中, 接着加入乳化剂, 然后用机械搅拌器搅拌至均匀, 然后缓慢升温至反应温度。在有冷凝的条件下边搅拌一边滴加改

性剂,滴加完后继续恒温反应数小时,反应完成后,将反应后的产物进行降温,当温度低至 30℃ 以下时,用一定比例的冰醋酸调节产物的 pH 值至接近中性,这样就得到了反应后的产品。

3.3 测试方法

① FT-IR 分析。利用 Spectrum100 型傅里叶红外变换光谱仪对原料 PMHS 及合成产物进行红外光谱分析;② 乳液透光度。利用可见分光光度计测定乳液的透光度;③ 乳液粒径分析。采用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪进行乳液粒径测试;④ 扫描电镜 (SEM) 分析。取有机硅柔软剂整理前后的亚麻织物,利用 H-7650 型扫描电子显微镜观察织物的表面形态。

3.4 加料方式的影响

在合成的过程中,原料单体的加料方式采用一次性加料方式加入,原料单体经过乳化均匀后,在恒定的反应温度下,通过缓慢滴加的方式滴加改性剂,在滴加改性剂的过程中不能滴加太快。如果滴加太快,反应速率急剧增加,反应系统的黏度增加过快,反应过程中释放的热量很难及时释放,就会导致反应控制比较困难。

4 结果与讨论

4.1 PMHS 及合成产物的 FT-IR 分析

图 1 是聚甲基氢硅氧烷 (PMHS) 与合成产物氨基聚醚改性有机硅的红外光谱图。由图 1 可知:原料含氢硅油在 2155.63cm^{-1} 处的 Si-H 特征吸收峰在产物中基本消失;产物在 3482.55cm^{-1} 处出现了聚醚链段中的 -OH 特征吸收峰,在 1649.37cm^{-1} 处出现了叔酰胺特有的 C=O 吸收峰,在 1498.03cm^{-1} 处出现了叔酰胺中的 C-N 的伸缩振动峰。以上说明 N,N-二甲基丙烯酰胺、聚醚 F-6 成功接枝到 PMHS 的侧链上。结果可知,经氨基聚醚改性的硅油乳液其分层时间远比未改性硅油乳液的长。当复合乳化剂的 HLB 值为 12 时,乳液分层所需时间最长,高达 196h。因此,确定乳化氨基聚醚改性有机硅的最佳 HLB 值为 12,此时制得的乳液最为稳定。

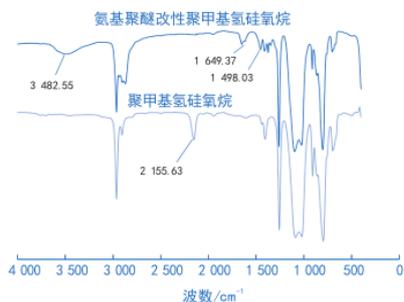


图 1 含氢硅油及合成产物的红外光谱图

4.2 乳化工艺的优化

试验探讨了改性硅油的用量、复合乳化剂的用量、乳化时间、乳化温度对乳液稳定性的影响,并以透光度为指标进行评价,透光度越高,乳液稳定性越好。

4.2.1 改性有机硅用量

设定复合乳化剂质量分数 30%,乳化温度 40℃,乳化时间 40min,调节改性有机硅的质量分数,观察其对

乳液透光度的影响,结果可知,随着改性有机硅质量分数的增加,乳液的透光度先增大后减小,当改性硅油质量分数达到 30% 时,透光度达到 90%。因此,试验选择改性有机硅质量分数为 30%。

4.2.2 复合乳化剂用量

设定改性有机硅质量分数 30%,乳化温度 40℃,乳化时间 40min,调节复合乳化剂的质量分数,观察其对乳液透光度的影响,结果可知,当复合乳化剂质量分数为 30% 时,透光度达到 95%,再增加复合乳化剂用量,乳液透光度反而降低。因此,试验选择复合乳化剂质量分数为 30%。

4.2.3 乳化温度

设定改性有机硅质量分数 30%,乳化时间 40min,复合乳化剂质量分数 30%,改变乳化温度,观察其对乳液透光度的影响,结果可知,随着乳化温度的升高,乳液的透光度先增大后减小,当乳化温度达到 40℃ 时,透光度达到 95% 以上。因此,试验选择乳化温度为 40℃。

4.2.4 乳化时间

设定改性有机硅质量分数 30%,复合乳化剂质量分数 30%,乳化温度 40℃,改变乳化时间,观察其对乳液透光度的影响,结果可知:乳化时间在 10~40min 之间,乳化时间与乳液透光度呈正相关,乳化时间在 40min 时,透光度达到 90% 以上;但当乳化时间超过 40min 后,乳液透光度有下降趋势。因此,乳化时间选择 40min。

5 结语

目前我国有机硅柔软剂的研究和开发已经取得了很大进步,但与国外相比仍有许多不足。部分高端产品仍然需要从国外引入,因此对于有机硅整理剂的开发还是很有必要的。对于具有不同性质的柔软剂或表面活性剂,可通过协同效应制备优于单一组分、具有更好性能和更多功能的新产品。

参考文献:

- [1] 许伟俊,覃一峰,李哲瀚.有机硅柔软剂在织物整理方面的应用现状和发展 [J].化工设计通讯,2018,44(2):77.
- [2] 安秋凤,黄良仙,李临生,等.氨基改性聚醚硅油的合成、结构表征及应用 [J].化学研究与应用,2020(5):626-630.
- [3] 段志豪,徐杨,高艳娥,等.线性双端环氧基 FB-450 聚醚硅氧烷的合成 [J].印染,2019,45(23):16-20.
- [4] 徐山山,彭敏.有机硅织物增深柔软整理剂的制备 [J].印染,2019,45(21):23-26.
- [5] 朱清峰.线性聚醚氨基嵌段有机硅柔软剂的应用特点 [J].有机硅材料,2019,28(3):186-190.
- [6] 王娟,宋秘钊,刘玉龙.有机硅柔软剂的研究进展 [J].应用化工,2020,49(2):458-461.

作者简介:

何瑞文 (1987-),男,汉族,广东恩平人,现职称:助理工程师,研究方向:有机硅材料科学与工程。